

UNIVERSIDAD COMPLUTENSE DE MADRID

**FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA ANALÍTICA**



TESIS DOCTORAL

**Determinación de plutonio y americio mediante
centelleo líquido bifásico**

MEMORIA PARA OPTAR AL GRADO DE DOCTORA

PRESENTADA POR

Esperanza Lara Robustillo

DIRECTORA

Marina Rodríguez Alcalá

Madrid, 2017

UNIVERSIDAD COMPLUTENSE DE MADRID FACULTAD DE
CIENCIAS QUÍMICAS

Departamento de Química Analítica



DETERMINACIÓN DE PLUTONIO Y AMERICIO MEDIANTE CENTELLEO LÍQUIDO BIFÁSICO

TESIS DOCTORAL

Esperanza Lara Robustillo



DETERMINACIÓN DE PLUTONIO Y AMERICIO MEDIANTE CENTELLEO LÍQUIDO BIFÁSICO

UNIVERSIDAD COMPLUTENSE DE MADRID
FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS
Departamento de Química Analítica

Memoria presentada para optar al título de doctor presentada por:
Esperanza Lara Robustillo

Directora:
Dra. Marina Rodríguez Alcalá (CIEMAT)

Dra. Marina Rodríguez Alcalá, Investigadora Titular de OPIS de la Unidad de Residuos Radiactivos de Baja y Media Actividad de la División de Fisión Nuclear del Centro de Investigaciones Energéticas, Medioambientales y Tecnológicas (CIEMAT).

CERTIFICA:

Que el presente trabajo de investigación, titulado: “DETERMINACIÓN DE PLUTONIO Y AMERICIO MEDIANTE CENTELLEO LÍQUIDO BIFÁSICO” constituye la memoria que presenta la Lda. Esperanza Lara Robustillo para optar al grado de Doctor en Ciencias Químicas, y que ha sido realizado bajo mi dirección en la Unidad de Residuos Radiactivos de Baja y Media Actividad del CIEMAT.

Y para que así conste, firmamos el presente certificado en Madrid a 28 de octubre del 2015.

Fdo.: Dra. Marina Rodríguez Alcalá

Agradecimientos

En primer lugar quiero expresar mi agradecimiento al CIEMAT por concederme la beca que ha permitido la realización del trabajo que se describe en esta Memoria y a ENRESA, por los distintos acuerdos de colaboración CIEMAT-ENRESA que han permitido financiar este proyecto.

También quisiera agradecer a mi directora de tesis, la Dra Marina Rodríguez Alcalá por su ayuda, tiempo, apoyo, sugerencias y buenos consejos en la realización de esta Memoria, y a mi tutora de tesis, la Dra Lourdes Agüí Chicharro de la Universidad Complutense, por el tiempo dedicado en la corrección de la misma.

A mis compañeros del laboratorio por su colaboración, a José Luis Gascón por su ayuda prestada en espectrometría alfa y por sus consejos sobre separación de actínidos, a Helio por las medidas de espectrometría gamma y a Gabriel por sus consejos, sus minuciosas correcciones y apoyo. A Paco, por las continuas ayudas con el Word, a David, por su continuo apoyo, a Eva, a Merche, por estar siempre dispuesta a ayudar y a facilitarte las cosas y a mi amiga Teresa por su amistad.

Por último mi más sincero agradecimiento a mi familia. A mis padres, Mané y Milagros, por estar siempre a mi lado y haber hecho posible que llegara hasta aquí, y a mi hermana Tati por su apoyo. A Manolo por su apoyo diario, y a mis hijos Miguel y Pablo, por alegrarme cada día con sus sonrisas y amor.

ÍNDICE

SUMMARY.....	1
RESUMEN.....	13
CAPÍTULO 1. INTRODUCCIÓN.....	21
1.1 OBJETIVOS Y PLAN DE TRABAJO	23
1.2 INTRODUCCIÓN GENERAL	26
1.3 CARACTERÍSTICAS FÍSICAS Y QUÍMICAS DE LOS RADIONUCLEIDOS ESTUDIADOS ...	31
1.3.1 Propiedades químicas del Plutonio	32
1.3.2 Propiedades químicas del Americio	35
1.4 COMPORTAMIENTO DE RADIONUCLEIDOS EN SUELOS	37
1.5 CARACTERÍSTICAS DE LAS MUESTRAS ESTUDIADAS.....	38
1.6 ANTECEDENTES BIBLIOGRÁFICOS	42
1.7 TIPOS DE EXTRACTANTES.....	75
1.7.1 Extractantes ácidos.....	75
1.7.2 Extractantes neutros	75
1.7.3 Extractantes básicos	77
1.8 DESCRIPCIÓN DE LAS TÉCNICAS DE MEDIDA	80
1.8.1 Desintegración radiactiva.....	80
1.8.2 Espectrometría alfa	81
1.8.2.1 Descripción del equipo de medida	82
1.8.2.2 Medida de partículas alfa	83
1.8.3 Espectrometría gamma.....	84
1.8.3.1 Centelleadores de cristales iónicos inorgánicos	84
1.8.3.2 Detectores de semiconductor	85
1.8.3.3 Calibración de los sistemas de detección	86
1.8.4 Características del Centelleo Líquido	87
1.8.4.1 Medida de la radiación.....	87
1.8.4.2 Extinción	91
1.8.4.3 Fondo radiactivo	94
1.8.4.4 Centelleo líquido bifásico	96
CAPÍTULO 2. PARTE EXPERIMENTAL.....	99
2.1 INSTRUMENTACIÓN.....	101
2.1.1 Equipo de centelleo líquido.....	101
2.1.2 Horno microondas	102
2.1.3 Otros equipos	102
2.2 REACTIVOS	105

2.2.1 Reactivos para la preparación de muestras.....	105
2.2.2 Reactivos para la eliminación de interferencias	105
2.2.2.1 Precipitación de Nb ₂ O ₅	105
2.2.2.2 Formación del complejo Nb-PAR.....	105
2.2.2.3 Coprecipitación con CaC ₂ O ₄	106
2.2.2.4 Coprecipitación con BaSO ₄	106
2.2.2.5 Coprecipitación con Fe(OH) ₃	106
2.2.2.6 Extracción con DIPEX [®]	107
2.2.2.7 Extracción de hierro.....	107
2.2.3 Reactivos para ajustar el estado de oxidación de Pu	108
2.2.4 Reactivos para la preparación de mezclas centelleadoras extractantes	108
2.2.4.1 Mezcla extractante de Am	108
2.2.4.2 Mezclas extractantes de Pu	108
2.2.5 Disoluciones patrón.....	110
2.3. PROCEDIMIENTOS EXPERIMENTALES.....	111
2.3.1 Preparación de muestras mediante digestión ácida en microondas	111
2.3.1.1 Muestras de suelos	111
2.3.1.2 Muestras de frotis.....	112
2.3.1.3 Muestras de resinas de intercambio iónico	112
2.3.2 Eliminación de interferencias	112
2.3.2.1 Eliminación de Nb por precipitación de Nb ₂ O ₅	113
2.3.2.2 Concentración de actínidos mediante co-precipitación con CaC ₂ O ₄	114
2.3.2.3 Concentración de actínidos mediante co-precipitación con BaSO ₄	115
2.3.2.4 Concentración de actínidos mediante co-precipitación con Fe(OH) ₃	115
2.3.2.5 Concentración de actínidos mediante cromatografía de extracción con DIPEX [®]	115
2.3.2.6 Eliminación de hierro por extracción con diisopropiléter	117
2.3.3 Ajuste del estado de oxidación para la determinación de Am y Pu por centelleo líquido bifásico	117
2.3.4 Preparación de las disoluciones bifásicas	118
2.3.5 Métodos empleados en la comparación de los resultados obtenidos mediante centelleo líquido bifásico y otras técnicas radiométricas	119
2.4 DETERMINACIÓN DE LA CONCENTRACIÓN RADIATIVA DE Am Y Pu.....	120
2.4.1 Determinación de Am	120
2.4.1.1 Método A	120
2.4.1.2 Método B	121
2.4.2 Determinación de Pu	122
CAPÍTULO 3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....	123
3.1. PREPARACIÓN DE MUESTRAS	125
3.1.1 Digestión ácida en microondas de muestras de suelos	125
3.1.2 Digestión ácida en microondas de muestras de frotis	132
3.1.3 Disolución de resinas de intercambio iónico.....	135
3.1.4 Resumen de los métodos de disolución aplicados.....	136
3.2 ELIMINACIÓN DE INTERFERENCIAS.....	138

3.2.1 Eliminación de Nb por formación de un precipitado de Nb ₂ O ₅	141
3.2.2 Eliminación de interferentes mediante concentración de actínidos.....	142
3.2.2.1 Ensayos de co-precipitación de actínidos	142
3.2.2.2 Ensayos de cromatografía de extracción con DIPEX®	150
3.2.3 Eliminación de Fe mediante extracción con diisopropiléter	152
3.2.4 Resumen de los procesos de separación óptimos y rendimientos de recuperación totales	153
3.2.5 Aplicación de la separación y purificación de actínidos en muestras de frotis	153
3.2.6 Aplicación de la separación y purificación de actínidos en muestras de resinas	157
3.3 DETERMINACIÓN DE LA CONCENTRACIÓN RADIATIVA DE Pu Y Am MEDIANTE CENTELLEO LÍQUIDO BIFÁSICO.....	160
3.3.1 Tridodecilamina (TLA)	165
3.3.1.1 Cálculo de la eficiencia en función de las proporciones de las mezclas centelleadoras y la concentración ácida del medio	165
3.3.1.2 Estudio de la variación en la eficiencia en función del grado de extinción de la muestra	168
3.3.1.3 Determinación de Pu alfa y Am en muestras de suelo contaminado. Comparación con otras técnicas radiométricas	169
3.3.2 Octil(fenil)-N,N-diisobutylcarbamoilmetilfosfina (CMPO)	173
3.3.2.1 Cálculo de la eficiencia en función de las proporciones de las mezclas centelleadoras y la concentración ácida del medio	173
3.3.2.2 Estudio de la variación en la eficiencia en función del grado de extinción de la muestra.	178
3.3.2.3 Determinación de Pu alfa y Am en muestras de suelo contaminado. Comparación con otras técnicas radiométricas	179
3.3.3 Aliquat 336.....	181
3.3.3.1 Cálculo de la eficiencia en función de las proporciones de las mezclas centelleadoras y la concentración ácida del medio.	181
3.3.3.2 Estudio de la variación en la eficiencia en función del grado de extinción de la muestra.	182
3.3.3.3 Determinación de Pu alfa y Am en muestras de suelo contaminado. Comparación con otras técnicas radiométricas.	184
3.3.4 Tri-n-octilamina (TOA)	187
3.3.4.1 Cálculo de la eficiencia en función de las proporciones de las mezclas centelleadoras y la concentración ácida del medio	187
3.3.4.2 Estudio de la variación en la eficiencia en la mezcla centelleadora en función del grado de extinción de la muestra.....	188
3.3.4.3 Determinación de Pu alfa y Am en muestras de suelo contaminado. Comparación con otras técnicas radiométricas	190
3.3.4.4 Determinación de la actividad de Am+Cm y Pu en muestras de frotis procedentes de la piscina de la Central Nuclear de José Cabrera.....	192
3.3.5 Ácido di-(2etilhexil) fosfórico (HDEHP).....	195
3.3.5.1 Cálculo de la eficiencia en función de las proporciones de las mezclas centelleadoras y la concentración ácida del medio.	195
3.3.5.2 Estudio de la variación en la eficiencia en función del grado de extinción de la muestra	196
3.3.5.3 Determinación de Pu alfa y Am en muestras de suelo contaminado. Comparación con otras técnicas radiométricas	198
3.3.5.4 Determinación de Am+Cm y Pu en muestras de frotis procedentes de la piscina de la Central Nuclear de José Cabrera	201
3.3.6 Resumen de la metodología desarrollada para la determinación de Pu y Am mediante centelleo líquido bifásico	203
CAPÍTULO 4. CONCLUSIONES.....	205

CAPÍTULO 5. BIBLIOGRAFÍA.....	209
GLOSARIO DE TÉRMINOS.....	223

SUMMARY

1. INTRODUCTION

Humankind has always been exposed to natural sources of ionizing radiation: cosmic rays, radioactive materials found in the earth's crust, many of which are incorporated into building materials, air and food, and even radioactive substances found within the human body (^{40}K , ^{14}C , etc). These sources of radiation are called background radiation or natural radiation and are part of the environment.

In addition to background radiation, man is exposed to radiation sources that he has created. They include applications of radioisotopes in medicine, industry and research, power production, nuclear tests in the atmosphere and all the waste materials that these activities involve. Hence, the radioactive waste produced must be characterized and managed properly.

In particular, the radiological characterization of waste streams and environmental samples containing pure beta emitters or actinides radionuclides poses special problems in radiological characterization and monitoring. These difficulties increase when the number of radionuclides in the sample increases.

Due to the high radiotoxicity and long half-lives radioactive, the content of alpha emitters in the storage of low and intermediate activity waste is very limited.

In the actinides series, the greatest interests as environmental contaminants are neptunium, plutonium, americium and curium. However, plutonium has been produced in greater quantity than any other transuranic elements. The present Doctoral Thesis is focused on Pu and Am determination. To determine them in samples in which these radionuclides are present, require a complex physical separation, either measured by the usual technique of alpha spectrometry or measured by liquid scintillation, because the difference of emission energy of these radionuclides is so small that it is impossible to determine them together. However, it is possible to determine gross Pu activity and gross Am activity, doing an easy radiochemical separation within the vial using a mixture of immiscible scintillator solutions and specific for each radionuclide. This technique is known as **biphasic liquid scintillation counting**.

2. OBJECTIVES

The main goal of this work is the development of a sensitive, reproducible and rapid method based on liquid-liquid extraction for the determination of radioactive concentration of Pu and Am (and/or Cm) in a single analysis using the biphasic liquid scintillation technique. In order to validate this technique, radiological contaminated samples in which the main components are alpha-emitting transuranics have been measured.

Below are described some properties of the elements studied and the samples analyzed where these elements are present.

Plutonium

It is an artificial element, except for traces of plutonium existing naturally in various uranium deposits. Pu isotopes are known from ^{232}Pu to ^{246}Pu , but the most important, from an environmental point of view, are ^{238}Pu , ^{239}Pu , ^{240}Pu and ^{241}Pu , being the last one the only beta emitter.

The concentration of ^{238}Pu and $^{239+240}\text{Pu}$ is usually obtained by alpha spectrometry after radiochemical separation by ion exchange resins, liquid-liquid extraction or precipitation. ^{241}Pu determination is made by Liquid Scintillation Counting.

Americium

Like plutonium, americium is an artificial element. There are many isotopes of americium, but generally only the ^{241}Am and ^{243}Am are determined, as the rest are very short-lived and are not final products in nuclear reactions.

Americium can be measured by both alpha and gamma spectrometry, but the sensitivity of the latter is much lower due to the low count efficiency of HPGe detector observed in the region of energy that this radionuclide emits. It can be also determined by ICP-MS, but has the disadvantage of isobaric and molecular interferences.

Characteristics of the samples studied

The samples studied and analyzed in this thesis are:

- **Contaminated soil** from the plane crash in Palomares, Almería. These samples contain only Pu and ^{241}Am , which has built up mainly by ^{241}Pu decay.

- **Smears** from the reactor pool from José Cabrera Nuclear Power Plant. Such samples are more complex, as the radiological content is much more varied. The concentration of beta or high-energy gamma emitting radionuclides is from 10 to 20 times the content of alpha emitters.

- **Spent ion exchange resins** from Nuclear Power Plants. In order to maintain the required purity of the water, ion exchange resins are used to remove contaminated effluent with radioactive elements and purifying water in the reactor cooling. The radiological content of these samples in beta/gamma emitters over alpha emitters is much higher than in smear samples.

3. WORK PLAN

The following work plan has been implemented:

a) Sample Preparation

It has been carried out the preparation of the samples by acid digestion process in microwave system. Experimental conditions are optimized to achieve a complete dissolution, avoiding any loss of the radionuclide of interest by insolubility of the products present.

For this purpose, it has been fixed parameters as the temperature, time required, reagents and their concentration.

b) Interference removal

Various methods of beta and beta-gamma radionuclide separation which interfere in the Pu and Am determination by biphasic liquid scintillation have been studied. These methods were: co-precipitation with $\text{Fe}(\text{OH})_3$, BaSO_4 and CaC_2O_4 and extraction chromatography. Percentages of decontamination achieved were determined and the most appropriate was selected.

c) Working Methodology

Once completed the isolation of the radionuclides of interest, methods of liquid-liquid extraction have been developed for, in a single measurement by biphasic liquid scintillation, determining the radioactive concentration of Pu and Am. In the bottom phase is extracted the Am and in the top phase is extracted Pu.

For this purpose, it has been studied the distribution of these radionuclides in different extractants solutions. The volume of the Am solution used was always 10 mL in all the mixtures analyzed, but the volume of the Pu solution used was variable, depending on the results obtained in the efficiency calculated. Then, the analytical characteristics of the methods like selectivity, sensitivity and Minimum Detectable Activity achieved in each extractant analyzed has been determined.

d) Application to real samples

The developed methodology has been applied to samples coming from an accident with nuclear weapons involved, radioactive waste generated in the dismantling of various areas of a nuclear power plant and waste from plants in operation.

The soils sample analyzed from Palomares were only contaminated with alpha emitters (except ^{241}Pu). The Am results measured by biphasic liquid scintillation counting were only compared with the obtained by direct gamma spectrometry and/or alpha spectrometry and Pu results were only compared with the results obtained by alpha spectrometry. This last technique required a complex process of separation.

The smear samples analyzed from the pool of a Nuclear Plant in decommissioning and samples of spent ion exchange resins from Nuclear Power Plants in operation are more complex than the first, due to in them it can be found radionuclides of alpha, beta and beta-gamma emitting (^{60}Co , ^{63}Ni , ^{137}Cs , etc), being necessary to make a preliminary decontamination process. In this case, the results of Pu and Am have been compared with those obtained by separation and determination for alpha spectrometry.

4. RESULTS AND DISCUSSION

The results presented in this thesis can be divided in two parts: the first one, sample solution and separation of the elements that hinder the determination of the analytes of interest; and the second, the measurement of Pu and Am activities by biphasic liquid scintillation in different scintillator mixtures.

These results are briefly discussed below:

a) Sample preparation

The samples analyzed were dissolved in a microwave system. To find the most appropriate conditions for each sample, is taken samples of the same nature to analyze but “clean of radionuclides” and has been added known radioactive standards for performance recovery amounts.

The procedure followed for each type of sample is described:

Soils samples

3 grams of sample are treated with 12 mL of HCl, 4 mL of HNO₃ and 2 mL of H₂O₂ and applies the following temperature program:

- 10 minutes to reach 200 °C. Heating rate 18 °C/min
- 40 min at constant temperature of 200 °C.

The insoluble solid is again treated with 20 mL of HF and the following temperature program was applied:

- 10 min to reach 180 °C. Heating rate 16 °C/min.
- 40 min at constant temperature of 180 °C.

The resulting solution is treated again with HClO₄ and H₂O₂ and heated to dryness. The recovery yield was 96 ± 7 % for Am and 95 ± 7 % for Pu, with an uncertainty of 2σ .

Smear samples

The sample is treated with 10 mL of water, 7 mL of HNO₃, 1 mL of HCl and 2 mL of H₂O₂ and applies the following temperature program:

- 5 min to reach 180 °C. Heating rate 32 °C/min.
- 3 min to 200 °C. Heating rate 7 °C/min.
- 10 min at constant temperature of 200 °C.

Spent ion exchange resins

Up to 2.5 g of wet samples (60 % humidity) is treated with 8 mL of HNO₃ and 12 mL of H₂O₂ and the following temperature program was applied:

- 10 min to reach 200 °C. Heating rate 18 °C/min.
- 40 min at constant temperature of 200 °C.

b) Interference removal

Once the samples were dissolved, it was necessary to eliminate the elements that interfere in the determination of Pu and Am. This process was not necessary in the samples of soils contaminated, since they were only containing these radionuclides, but in the samples of smear and spent ion exchange resins it was necessary to do several processes of separation.

The procedure for the separation of Am and Pu was as follows:

1. *Nb removal by forming a precipitate of Nb₂O₅.*
2. *Elimination of interfering by actinide concentration.* The results obtained by two different techniques, co-precipitation and extraction chromatography, were evaluated. Analyzing the results, the coprecipitation using CaC₂O₄ as co-precipitant agent was preferred.
3. *Fe removal by liquid-liquid extraction with diisopropylether.*

The chemical yield obtained after these separation processes were **96 ± 3 %** for Pu and **74 ± 9 %** for Am, being 2σ the value of the uncertainty.

c) Sample preparation to the measurement by biphasic liquid scintillation

Once the radionuclides of interest were isolated from possible interference present in the sample, the activity of Pu and Am was measured by biphasic liquid scintillation. However, this requires knowing the counting efficiency for each radionuclide in each of the mixtures of the scintillator solutions used. The counting efficiency depends on the optimum proportions of each phase, the acid concentration of the medium used and the level of quenching.

The Pu and Am behavior with 5 extractants was analyzed: tridodecylamine (TLA), octylphenyl-N,N-di-isobutyl carbamoylmethylphosphine oxide (CMPO), trioctylmethylammonium chloride (Aliquat 336), tri-n-octylamine (TOA) and di-(2-ethylhexyl) phosphoric acid (HDEHP).

The procedure for the sample preparation in the biphasic mixture was as follows:

1. Adjust the oxidation state of Pu to Pu (IV).
2. Dissolve the sample in 3 mL of acid solution.
3. Add 10 mL of a solution composed of DIN, PPO, POPOP, methanol, ethylene glycol and p-dioxane (phase where Am is extracted).
4. Add the selected volume of the Pu solution extractant composed of PPO, POPOP, toluene and the extractant agent.

The optimum volume of the Pu extractant solution was chosen after measuring the counting efficiency of each proportion in 2 different acid medium, 0.6 M and 2 M HNO₃.

d) Pu and Am activity determination

Pu determination was made applying the counting efficiency that corresponds of each mixture scintillation solutions to the impulse measured in the 70-200 keV energy region by biphasic liquid scintillation counting.

The activity of Am was calculated by two different ways: **Method A** and **Method B**. The **Method A** consists in the calculation of the Am activity considering the counting efficiency as determined by the quench factor of the sample. By measuring a series of quenched standards, all with the same activity but with different level of quenching, a relationship between the tSIE and measuring efficiency can be determined. Once this relationship is established, the measurement of a sample, with unknown quenching and

activity, provides a tSIE value and using the relationship, the efficiency of the measurement can be determined.

Due to the samples also contain ^{241}Pu , it was necessary to calculate this activity and subtracting its contribution as issued in the same area as ^{241}Am when is measured by biphasic liquid scintillation counting, following this equation:

$$DPM_{241Am} = \frac{(CPM_{0-10\text{ keV}} - CPM_{background}) - DPM_{241Pu} \times E_{241Pu}}{E_{241Am}}$$

The **Method B** consists in calculating gross alpha activity and subtracting the Pu activity calculated as it was mentioned before.

$$DPM_{241Am} = A_{\alpha Total} - A_{Pu}$$

This method can be applied because the alpha radionuclides that containing the samples analyzed are only Pu and Am. If more radionuclides were present, this method would not be possible.

5. CONCLUSIONS

In the work presented has succeeded in developing a new methodology for the determination of Am and alpha emitters of Pu. The proposed method is shown as an alternative to the alpha spectrometry, which requires isolation of both elements by long separation processes using large volumes of solvent and high exposure time.

The analytical methodology developed has been validated with samples of soil contaminated and smear samples and comparing the results with those obtained by alpha spectrometry, considered as the reference technique.

RESUMEN

1. INTRODUCCIÓN

La humanidad ha estado siempre expuesta a fuentes de ionización naturales: rayos cósmicos, sustancias radiactivas que forman parte de nuestro cuerpo, como ^{40}K , ^{14}C , etc y materiales radiactivos procedentes de la corteza terrestre, muchos de los cuales se han incorporado a los materiales de construcción, al aire y a la comida. Tres cuartas partes de la radiactividad que hay en el medio ambiente proceden de los elementos naturales. Estas fuentes de radiación se llaman radiación de fondo o radiación natural.

Además de la radiación de fondo, el hombre está expuesto a fuentes de radiación que él mismo ha creado. Estas fuentes de radiación incluyen aplicaciones de radioisótopos en medicina, la industria y la investigación, la producción de energía, las pruebas nucleares en la atmósfera y todos los materiales de desecho que estas actividades implican.

La determinación precisa de la actividad de radionucleidos de radiación alfa en residuos que contienen mezclas de emisores alfa y beta-gamma es muy importante, desde el punto de vista de seguridad a largo plazo en el almacenamiento de residuos de media y baja actividad, puesto que la actividad permitida en dicho emplazamiento está muy limitada.

En la serie de actínidos, los elementos de mayor interés como contaminantes ambientales son el neptunio, americio, curio y plutonio, siendo este último el que se produce en mayor cantidad que cualquier otro.

La presente Tesis Doctoral se centra en la determinación de Pu y Am mediante una técnica novedosa y rápida. Estos elementos se analizan habitualmente una vez realizadas varias etapas previas de separación (resinas de intercambio iónico, extracción líquido-líquido o precipitación) mediante espectrometría alfa, técnica que permite calcular la actividad de cada isótopo (^{238}Pu , $^{239/240}\text{Pu}$, ^{241}Am , ...), como por centelleo líquido convencional, determinándose la actividad total de cada elemento (Pu, Am,...). Sin embargo, es posible calcular la actividad de Pu alfa total y de Am, haciendo una única separación radioquímica en el vial, utilizando para ello una mezcla de disoluciones de centelleo que son inmiscibles y específicas para cada radionucleido. Esta técnica se conoce como **centelleo líquido bifásico**.

2. OBJETIVOS

El principal objetivo de este trabajo es desarrollar un método de análisis sensible, rápido y reproducible basado en la extracción líquido-líquido para la determinación de la concentración radiactiva de Pu y Am (y/o Cm) en un solo análisis mediante la técnica de centelleo líquido bifásico. Para validar esta técnica, se han analizado una serie de muestras contaminadas radiológicamente en las que los componentes mayoritarios son emisores alfa.

A continuación se describen las propiedades de los elementos estudiados y las muestras analizadas donde estos elementos están presentes.

Plutonio

Es un elemento artificial, excepto por las trazas de plutonio que existen naturalmente en varios depósitos uraníferos. Se conocen isótopos de Pu desde ^{232}Pu hasta ^{246}Pu , pero los más importantes son ^{238}Pu , ^{239}Pu , ^{240}Pu y ^{241}Pu , siendo este último el único emisor beta.

Americio

Como el plutonio, el americio es un elemento artificial. Existen muchos isótopos de americio, pero generalmente los únicos que se determinan son el ^{241}Am y ^{243}Am debido a que el resto son radionucleidos de vida muy corta y no son productos finales en las reacciones nucleares.

El americio se puede medir mediante espectrometría alfa y gamma, pero la sensibilidad de esta última es menor debido a la baja eficiencia de recuento del detector de HPGe (germanio ultrapuro) en la región de energía donde emite este radionucleido. También se puede medir mediante ICP-MS, pero está afectado por las interferencias moleculares.

Características de las muestras estudiadas

Las muestras estudiadas y analizadas en esta tesis son:

- **Suelo contaminado** procedente de Palomares, Almería, donde se produjo el choque de un bombardero B-52, que transportaba 4 bombas termonucleares, y un avión cisterna. Tras el choque ambas aeronaves quedaron totalmente destruidas y sus restos (91t) se extendieron sobre cientos de hectáreas en el litoral y en el mar. Estas muestras únicamente contienen Pu y ^{241}Am , este último formado por la desintegración radiactiva de ^{241}Pu .

- **Muestras de frotis** tomadas de la piscina del reactor de la Central Nuclear de José Cabrera. El contenido radiológico de estas muestras es más variado y complejo que las anteriores. La concentración de emisores beta/gamma es de 10 a 20 veces superior al de los emisores alfa.

- **Resinas gastadas de intercambio iónico** procedentes de centrales nucleares. Para eliminar efluentes que contienen elementos radiactivos y purificar el agua de refrigeración del reactor, se utilizan resinas de intercambio iónico. El contenido radiológico en emisores beta/gamma sobre emisores alfa es mucho mayor que en las muestras de frotis.

3. PLAN DE TRABAJO

El plan de trabajo seguido ha sido el siguiente:

a) Preparación de muestra

Se ha llevado a cabo la disolución de las muestras mediante digestión ácida en un sistema microondas. Se han optimizado las condiciones experimentales para conseguir la completa disolución de las muestras evitando pérdida de los radionucleidos de interés por insolubilidad de algún producto presente.

Para optimizar el método y conseguir una completa disolución de la muestra se han estudiado parámetros como temperatura, tiempo, naturaleza de reactivos y su concentración.

b) Eliminación de interferencias

Se han estudiado varios métodos de separación de radionucleidos emisores de radiación beta/gamma debido a que interfieren en la determinación de la actividad de Pu y Am. Se ha estudiado la separación mediante dos técnicas distintas: co-precipitación con $\text{Fe}(\text{OH})_3$, BaSO_4 y CaC_2O_4 y cromatografía de extracción con la resina DIPEX[®], calculándose los porcentajes de descontaminación obtenidos con cada técnica y eligiéndose el más apropiado para la separación.

c) Estudio de extractantes con patrones

Una vez separados los radionucleidos que impiden la determinación de Am y Pu mediante centelleo líquido bifásico, se ha analizado el comportamiento de dichos

radionucleidos utilizando patrones de actividad conocida en diferentes disoluciones centelleadoras extractantes, optimizando el volumen de cada disolución en cada mezcla bifásica así como el medio ácido utilizado.

Se ha determinado la selectividad del medio de análisis, sensibilidad y actividad mínima detectable en cada mezcla centelleadora utilizada.

d) Aplicación a muestras reales

La metodología desarrollada se ha aplicado a muestras de suelo radiológicamente impactado con emisores alfa procedentes de armamento nuclear, residuos y materiales radiactivos procedentes del desmantelamiento de instalaciones nucleares y residuos radiactivos de operación de los reactores nucleares.

Las muestras de suelo procedentes del accidente aéreo de Palomares eran muestras relativamente sencillas, pues sólo estaban contaminadas con emisores alfa, excepto el ^{241}Pu , que es un emisor beta. En cambio, las muestras de frotis analizadas procedentes de la piscina de una central nuclear en desmantelamiento y las muestras de resinas de intercambio iónico gastadas de centrales nucleares en operación, resultaron más complejas, debido a que la variedad de radionucleidos es mucho más amplia, siendo necesario hacer varios procesos de descontaminación preliminares.

Los resultados obtenidos mediante centelleo líquido bifásico han sido comparados a los obtenidos por espectrometría gamma y/o alfa, en el caso del Am y por espectrometría alfa, en el caso del Pu.

4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Los resultados presentados en esta tesis pueden ser divididos en 2 partes: la primera incluiría la preparación de la muestra y separación de interferentes que impiden la determinación de los analitos de interés, mientras que la segunda abarcaría la medida de las actividades de Pu y Am mediante centelleo líquido bifásico.

A continuación se muestran brevemente los resultados obtenidos:

a) Preparación de muestra

Las muestras analizadas fueron disueltas mediante un sistema microondas. Para encontrar las condiciones más apropiadas para cada tipo de muestra, se tomaron muestras de la misma naturaleza que la muestra a disolver, pero sin contaminación radiactiva, adicionándose patrones con una actividad conocida para determinar el porcentaje de radionucleido recuperado.

El procedimiento optimizado para cada tipo de muestra se describe a continuación:

Muestras de suelo

Se tratan 3 gramos de muestra con 12 mL de HCl, 4 mL de HNO₃ y 2 mL de H₂O₂ aplicándole el siguiente programa de temperatura:

- 10 minutos hasta alcanzar 200 °C, a una velocidad de calentamiento de 18 °C/min.
- Se mantiene constante la temperatura durante 40 minutos.

El sólido insoluble se vuelve a tratar con 20 mL de HF aplicándole el siguiente programa de temperatura:

- 10 minutos hasta alcanzar 180 °C, con una velocidad de calentamiento de 16 °C/min.
- Se mantiene constante la temperatura durante 40 minutos más.

La disolución resultante se trata con HClO₄ y H₂O₂, calentándose hasta llegar a sequedad. El porcentaje de recuperación fue 96 ± 7 % para Am y 95 ± 7 % para Pu, con una incertidumbre asociada de 2σ .

Muestras de frotis

La muestra se trata con 10 mL de agua, 7 mL de HNO₃, 1 mL de HCl y 2 mL de H₂O₂, aplicándole el siguiente programa de temperatura:

- 5 minutos para alcanzar 180 °C, a una velocidad de calentamiento de 32 °C/min.
- 3 minutos hasta alcanzar 200 °C, a una velocidad de calentamiento de 7 °C/min.
- 10 minutos a temperatura constante de 200 °C.

El porcentaje de recuperación obtenido para ambos radionucleidos fue del 100%.

Resinas de intercambio iónico agotadas

Se tratan hasta 2.5 g de muestra húmeda (60 % de humedad) con 8 mL de HNO_3 y 12 mL de H_2O_2 y se le aplica el siguiente programa de temperatura:

- 10 minutos para alcanzar 200 °C, a una velocidad de calentamiento de 18 °C/min.
- 40 minutos a temperatura constante de 200 °C.

Con este procedimiento se obtuvieron unos porcentajes de recuperación del 100% para ambos radionucleidos.

b) Eliminación de interferencias

Una vez disueltas las muestras, los elementos que interfieren en la determinación de Pu y Am fueron eliminados. En las muestras de suelo contaminado no fue necesario aplicar ningún procedimiento de separación, pues las muestras únicamente estaban contaminadas con Pu y Am, en cambio, las muestras de frotis y de resinas de intercambio iónico que contenían una gran variedad de radionucleidos, fue necesario diseñar un procedimiento de separación rápido y eficaz.

El proceso seguido para la separación de Pu y Am fue el siguiente:

1. Eliminación de Nb mediante formación de un sólido insoluble de Nb_2O_5 .
2. Separación y concentración de actínidos. Se analizaron los resultados obtenidos en la separación de Am y Pu mediante co-precipitación, utilizando para ello diferentes agentes como $\text{Fe}(\text{OH})_3$, CaC_2O_4 y BaSO_4 , y mediante cromatografía de extracción, utilizando la resina DIPEX[®]. Finalmente se optó por realizar la separación mediante co-precipitación con CaC_2O_4 .
3. Eliminación de Fe mediante extracción líquido-líquido con diisopropiléter.

Los rendimientos de recuperación globales obtenidos tras realizar estos procedimientos de separación han sido del 96 ± 3 % para el Pu y del 74 ± 9 % para el Am, con una incertidumbre asociada de 2σ .

c) Preparación de la muestra para su medida por centelleo líquido bifásico

Una vez separados los radionucleidos de interés de los posibles interferentes presentes en las muestras, se procede a la medida de la actividad de Am y Pu mediante centelleo líquido bifásico. Para ello fue necesario conocer la eficiencia de recuento de cada elemento en cada mezcla bifásica. Dicha eficiencia depende de la naturaleza y de las proporciones de cada disolución centelleadora utilizada, así como de la disolución ácida adicionada, de la concentración de la misma y de la extinción de la muestra.

Se analizó el comportamiento de Pu y Am con 5 extractantes diferentes: tridodecilamina (TLA), óxido de *n*-octil(fenil)-*N,N*-diisobutylcarbamoilmetilfosfina (CMPO), cloruro de trioctilmetilamonio (Aliquat 336), tri-*n*-octilamina (TOA) y ácido di(2etilhexil) fosfórico (HDEHP).

El procedimiento para la preparación de la muestra en la mezcla bifásica fue el siguiente:

1. Ajustar el estado de oxidación del Pu a Pu(IV).
2. Disolver la muestra en 3 mL de disolución ácida.
3. Adicionar 10 mL de la disolución extractante de Am, compuesta por DIN, PPO, POPOP, metanol, etilenglicol y *p*-dioxano.
4. Adicionar el volumen de la disolución extractante de Pu, compuesta por PPO, POPOP, tolueno y el compuesto extractante.

El volumen óptimo de la disolución extractante de Pu fue elegido tras determinar las eficiencias de recuento con diferentes volúmenes de dicha disolución y con diferentes medios ácidos.

d) Determinación de la actividad de Pu y Am

La determinación de la actividad de Pu se ha calculado dividiendo los impulsos detectados en la zona de emisión característica, generalmente entre 70-200 keV, aunque depende de la extinción de la muestra, por la eficiencia de recuento calculada en cada mezcla centelleadora.

La actividad de Am se determinó mediante dos métodos, denominados **método A** y **método B**. El primero de ellos consiste en aplicar la eficiencia calculada para cada disolución

centelleadora a los impulsos medidos en la zona de energía de 0-10 keV. Dicha eficiencia depende de la disolución centelleadora empleada, de la proporción de la misma y del grado de extinción de la muestra.

Puesto que las muestras además contenían ^{241}Pu , cuyo espectro de emisión solapa con el del ^{241}Am cuando se mide por centelleo líquido bifásico, fue necesario calcular previamente dicha actividad mediante centelleo líquido convencional y restársela a los impulsos medidos entre 0-10 keV. La actividad de ^{241}Am se calcula aplicando la siguiente expresión:

$$DPM_{241Am} = \frac{(CPM_{0-10\text{ keV}} - CPM_{background}) - DPM_{241Pu} \times E_{241Pu}}{E_{241Am}}$$

La determinación de Am mediante el **método B** se hizo determinando la actividad alfa total, calculada mediante centelleo líquido convencional, y restando la actividad de Pu, determinada por centelleo líquido bifásico.

$$DPM_{241Am} = A_{\alpha Total} - A_{Pu}$$

5. CONCLUSIONES

En el trabajo presentado se ha desarrollado una nueva metodología de análisis para la determinación de Pu y Am. Se obtienen muy buenos resultados en su determinación, mediante el **método B**, con el extractante HDEHP, presentándose como una alternativa a la espectrometría alfa. Las ventajas de esta técnica frente a la espectrometría alfa, considerada como la técnica de referencia, son que no se necesita realizar una separación física de ambos elementos para su medida, el volumen de residuos generados es pequeño, no es necesario el uso de trazadores y las eficiencias de recuento son elevadas.

La metodología analítica desarrollada ha sido validada con muestras de suelo contaminado y muestras de frotis procedentes de una central nuclear en desmantelamiento, comparando los resultados con los obtenidos mediante espectrometría alfa.

CAPÍTULO 1. INTRODUCCIÓN

1.1 OBJETIVOS Y PLAN DE TRABAJO

El trabajo que se presenta en esta Tesis Doctoral se ha llevado a cabo en la División de Fisión Nuclear del CIEMAT y se encuadra en una de las líneas de investigación de la Unidad de Residuos Radiactivos de Baja y Media Actividad (URBMA) dentro del Anexo XVII al convenio de Colaboración entre el CIEMAT y la Empresa Nacional de Residuos Radiactivos S.A (ENRESA) (Códigos de adjudicación nº 0078000001, 000000G665 y 0078000191).

El objetivo de este trabajo es el desarrollo de una metodología sensible, reproducible y rápida, basada en la extracción líquido-líquido, para la determinación de la concentración radiactiva de Pu y Am (y/o Cm) en un único análisis, mediante la técnica de centelleo líquido bifásico en muestras contaminadas radiológicamente, en las que los componentes mayoritarios sean emisores alfa transuránicos.

El análisis de estos radionucleidos es importante porque, dependiendo de la concentración radiactiva presente en las muestras, se puede determinar si los materiales de los que provienen deben tratarse como residuos radiactivos, en cuyo caso tienen que cumplir con los criterios de aceptación con vistas a un almacenamiento en superficie, o si cumplen con los requisitos para que puedan ser desclasificados [Guía Seguridad, 2008], [Radiation Protection, 2000], [Radiation Protection, 2000-I].

Para alcanzar dicho objetivo se ha aplicado el siguiente plan de trabajo:

1.- Preparación de las muestras

Se ha llevado a cabo la preparación de las muestras mediante un proceso de digestión ácida asistida en microondas. Se han optimizado las distintas condiciones experimentales para conseguir su disolución total, evitando cualquier pérdida de concentración radiactiva por insolubilidad de alguno de los productos presentes.

Para ello se han fijado como parámetros la temperatura y tiempo del proceso, los reactivos necesarios a adicionar y su concentración.

2.- Eliminación de interferencias

Debido a que la técnica de centelleo en fase líquida permite determinar emisores alfa, beta y beta-gamma, y dado que en este trabajo se pretende realizar la determinación, únicamente, de emisores alfa, es necesario realizar un estudio de interferencias de radionucleidos emisores beta y beta-gamma presentes en el tipo de muestras tratadas en esta Memoria (^{54}Mn , ^{55}Fe , ^{63}Ni , ^{90}Sr , ^{60}Co , ^{94}Nb , ^{137}Cs , etc.).

Para ello, se ha ensayado la separación de dichos radionucleidos por co-precipitación con $\text{Fe}(\text{OH})_3$, CaC_2O_4 y BaSO_4 así como, mediante separación con resinas basadas en la combinación de materiales adecuados para una extracción líquido-líquido con materiales inertes poliméricos, en la bibliografía este proceso recibe el nombre de **cromatografía de extracción** [Dietz, 1993]. Se han determinado los factores de descontaminación conseguidos por dichos métodos y se ha seleccionado el más adecuado. Dado que las interferencias de hierro y de niobio no se consiguieron eliminar totalmente mediante el método seleccionado, se ha estudiado la separación del hierro remanente mediante extracción líquido-líquido. Asimismo, ha sido necesario antes de llevar a cabo el proceso de co-precipitación, eliminar el niobio mediante formación del sólido insoluble de Nb_2O_5 .

3.- Metodología de trabajo

Una vez realizado el aislamiento de los radionucleidos de interés, se han elaborado métodos de extracción líquido-líquido para que, en una única medida mediante centelleo líquido bifásico (CLB), se pueda determinar la concentración radiactiva de Pu alfa y Am. Para ello, se ha estudiado la respuesta de distribución de Am y Pu con diferentes mezclas extractantes y en distintas proporciones. Se han desarrollado dos métodos de cálculo para la determinación de la actividad de Am, comparándose los resultados obtenidos en cada uno de ellos con los medidos por espectrometría alfa y/o gamma. La actividad de Pu alfa se ha determinado mediante un único método.

Se han estudiado las características analíticas de los métodos: selectividad, sensibilidad y Actividades Mínimas Detectables (AMD).

4.- Aplicación a muestras reales

La metodología desarrollada se ha aplicado a muestras de suelo radiológicamente impactado con emisores alfa procedentes de armamento nuclear, residuos y materiales radiactivos procedentes del desmantelamiento de instalaciones nucleares y residuos radiactivos de operación de los reactores nucleares.

En concreto, se ha llevado a cabo la determinación de Pu y Am mediante centelleo líquido bifásico en muestras de suelos contaminados únicamente con Pu y Am, utilizando las disoluciones extractantes estudiadas y comparando los resultados de Am con los obtenidos mediante espectrometría gamma directa y espectrometría alfa (tras un proceso de separación) y los de Pu con los obtenidos mediante espectrometría alfa.

Además, se han analizado muestras de frotis procedentes de la piscina de una central nuclear en desmantelamiento. Este tipo de muestras son más complejas, ya que en ellas se pueden encontrar radionucleidos emisores de radiación alfa, beta y beta-gamma (^{60}Co , ^{63}Ni , ^{137}Cs , etc), siendo necesario realizar una eliminación previa de los interferentes radiológicos. En este caso, los resultados tanto de Pu como de Am se comparan con los obtenidos mediante separación y determinación por espectrometría alfa.

Las metodologías empleadas en la comparación de resultados se han validado en ejercicios internacionales, en concreto, en los proyectos “INTERLAB” [Rodríguez, 2003] y “CARBOWASTE” [Piña, 2013] encuadrados respectivamente en el 5º y 7º Programa Marco de la Comunidad Europea de la Energía Atómica (Euratom).

Por lo que se refiere a las muestras analizadas de residuos de operación, en concreto, muestras de resinas gastadas de intercambio iónico, los emisores beta y beta/gamma se presentan en concentraciones relativas de varios órdenes de magnitud superior respecto a los emisores alfa, objeto de análisis en esta Memoria. Los procedimientos propuestos resultan insuficientemente selectivos para la separación cuantitativa de los emisores alfa de los interferentes radiactivos mencionados en el anterior párrafo, produciendo en los espectros de la muestra preparada señales analíticas solapadas con las de los emisores alfa, impidiendo su determinación. Este hecho motiva que el análisis de este tipo de muestras se haya descartado del rango de aplicación en el desarrollo de esta Memoria.

1.2 INTRODUCCIÓN GENERAL

La radiación ionizante es un fenómeno que tiene diversos orígenes:

- Decaimiento de isótopos radiactivos presentes en la corteza terrestre y en la atmósfera, muchos de los cuales están incorporados a materiales de construcción y a los alimentos.
- Partículas de alta energía provenientes del espacio exterior que bombardean, continuamente, la superficie de la Tierra.

A estas radiaciones se les denomina **radiación de fondo** o radiación **natural** y forman parte del medio ambiente.

Desde la segunda mitad del siglo XX, además hay que añadir una fuente de radiación ambiental denominada “**radiación artificial**” que se produce por:

- Decaimiento de isótopos radiactivos antropogénicos debido, principalmente, a las pruebas atómicas realizadas durante los últimos 60 años y los accidentes sufridos en instalaciones del ciclo de combustible nuclear.

La tasa de dosis anual de radiación recibida por habitante en un país desarrollado proviene en un 80 % de fuentes naturales y el 20 % restante es de origen antrópico derivado, principalmente, del radiodiagnóstico. El incremento de la radiación recibida por el ser humano procede, precisamente, del uso médico de las radiaciones ionizantes. Este hecho ha obligado a desarrollar normas que garanticen su uso óptimo, bajo estrictas medidas de protección radiológica, tanto para profesionales, pacientes y el público en general [UNSCEAR, 2008], [DOH, 2005].

En la **Tabla 1** se muestran los valores promedio mundiales de tasas de dosis anuales en función de su origen, así como su comparación con las tasas de dosis anuales en España.

Tabla 1. Tasa de dosis anual recibida por una persona en un país desarrollado (España) comparada con la tasa de dosis media mundial [CSN, 2010].

Tipo	Fuente	Media Mundial (mSv/año)	España (mSv/año)
NATURAL	Aire (Gas Radón)	1.26	1.15
	Interna (^{40}K , ^{14}C ...)	0.29	0.40
	Terrestre	0.48	0.48
	Cósmica	0.39	0.35
ARTIFICIAL	Médicas	0.60	1.28
	Pruebas Nucleares	0.007	0.01
	Otras	0.0052	0.01
	TOTAL	3.03	3.68

Aunque el ser humano está expuesto de manera continua a estos dos tipos de radiación (natural y artificial), las tasas de dosis recibidas por el público¹ en general (se considera público al personal que no es profesionalmente expuesto² a radiaciones) dependen enormemente de la zona de la Tierra en la que habitan. La tasa de dosis media natural y por año en España debido al gas Radón es de 1.15 mSv³/año, pudiendo llegar hasta 40 mSv/año en áreas concretas. La tasa de dosis natural varía drásticamente de unos puntos a otros del planeta, encontrándose lugares con ambientes extraordinariamente radiactivos como ciertas zonas de Brasil, donde la radiación natural supera en varias decenas de veces el fondo de Estados Unidos. Especialmente destacable es la zona iraní de Ramsar, a orillas del Mar Caspio, donde las tasas de dosis ambientales alcanzan valores de 70 mSv/año y se han medido hogares con tasas de dosis en su interior que superan los 600 mSv/año [Sohrabi, 2005].

¹ Ver glosario de términos

² Ver glosario de términos

³ Ver glosario de términos.

Con respecto a la radiación artificial, la dosis media por usos médicos, para cada miembro de la población de un país del nivel sanitario I (como es el caso de España), se estima por la UNSCEAR⁴ en 1.28 mSv/año, de los cuales 1.2 mSv/año se deben a técnicas de diagnóstico con rayos X y 0.08 mSv/año a la medicina nuclear. Llama la atención que la tasa de dosis por usos médicos en un país desarrollado, como España, es el doble que la media mundial.

La parte de la tasa de dosis anual atribuible a causas **antropogénicas** se debe al desarrollo histórico de los usos de la tecnología nuclear. No sólo a la generación de energía nucleoelectrica y a la medicina, sino también a muchos otros ámbitos como la industria, la arqueología, la minería, la investigación, el control de plagas o el tratamiento de alimentos [Waltar, 2003]. Los residuos radiactivos generados en estas actividades deben ser gestionados de manera adecuada, debido a la potencial radiotoxicidad que presentan algunos de ellos. Desde un punto de vista biológico, una de las causas de la peligrosidad de estos residuos radica en su semejanza con las propiedades químicas de los isótopos estables, muchos de los cuales son vitales para los seres vivos (como el hidrógeno, calcio y yodo) siendo, por tanto, susceptibles de entrar en las cadenas tróficas.

Las principales vías de entrada de radionucleidos de tipo antropogénico a la atmósfera proceden de: a) ensayos con armamento nuclear, b) accidentes nucleares en instalaciones del ciclo de combustible nuclear (Windscale, Chernobyl, Fukushima), c) reentrada en la atmósfera de satélites (SNAP-9A) y d) accidentes en los que se encuentra implicado armamento nuclear como los ocurridos en Palomares y Thule.

A continuación se indica brevemente cada uno de ellos.

a) Ensayos con armamento nuclear

Debido a los numerosos ensayos de armamento nuclear que se llevaron a cabo durante los años cincuenta y sesenta, se produjo una distribución estratosférica de radionucleidos (¹⁴C, ⁹⁵Zr, ⁹⁰Sr, ¹³⁷Cs, ²³⁸Pu, ^{239/240}Pu, ²⁴¹Pu y ²⁴¹Am) [Fernández de Aldecoa, 2000], [Antón, 2006] que se han ido depositando lentamente en la superficie del planeta (Fallout Nuclear)⁵. Con la

⁴ Ver glosario de términos

⁵ Ver glosario de términos

firma en 1996 del Tratado de Prohibición Completa de Ensayos Nucleares (TPCEN)⁶ [CTBTO, 1996], se redujo significativamente el aporte de isótopos radiactivos a la atmósfera. No obstante, países no firmantes del Tratado (India, Paquistán, etc) han seguido realizando explosiones nucleares controladas. La tasa de dosis anual atribuible a este tipo de pruebas se sitúa en torno a 10 μSv [UNSCEAR, 2008].

b) Accidentes nucleares

El número de accidentes de la industria nuclear ha sido muy reducido, pero de gran importancia. De todos ellos, el que mayor repercusión ha tenido sobre el medio ambiente fue el de Chernobyl en 1986 (central tipo RBMK⁷), cuando el reactor número IV de la central sufrió una subida de potencia que derivó en una explosión de hidrógeno. La energía liberada en la explosión levantó la tapa del reactor, dejándolo al descubierto y permitiendo la liberación a la atmósfera de, aproximadamente, el 3.5 % de su combustible, además de productos de fisión y compuestos volátiles.

El accidente nuclear más reciente ha sido el de Fukushima, en el que se vieron implicados 3 reactores nucleares (tipo BWR⁸ de diseño muy similar al de la Central Nuclear de Santa María de Garoña). Un terremoto de gran magnitud provocó unas condiciones naturales que superaron con creces los criterios de diseño de la central nuclear japonesa. El emplazamiento perdió la electricidad exterior y los generadores diésel de emergencia, imposibilitando la refrigeración de los núcleos de los reactores. La acumulación de hidrógeno condujo a varias explosiones que produjeron la liberación de grandes cantidades de radionucleidos, especialmente el ^{137}Cs , emitido en forma de aerosol o el ^{131}I , debido a su volatilidad.

c) Reentrada a la atmósfera de satélites

La tecnología nuclear ha jugado un papel primordial en la exploración espacial. Sus características la convirtieron en la opción principal para la construcción de los generadores eléctricos de dispositivos espaciales. Entre ellos, son especialmente relevantes las sondas espaciales alimentadas por generadores termoelectrónicos de radioisótopos (RTG)

⁶ Ver glosario de términos

⁷ Ver glosario de términos

⁸ Ver glosario de términos

[Bennett, 2006]. En este dispositivo, el calor liberado por la desintegración de un material radiactivo se convierte en energía eléctrica gracias al uso de termopares. Los combustibles usados en un RTG espacial han de tener un periodo de semidesintegración largo, siendo capaces de generar calor de forma continua. Asimismo, deben tener una alta densidad energética y producir una radiación de alta energía y baja penetración. Generalmente se suele utilizar ^{238}Pu , ^{244}Cm y ^{90}Sr , siendo el primero de ellos el más común, debido a su mayor periodo de semidesintegración y a la necesidad de menores blindajes.

A lo largo de la historia han tenido lugar varios accidentes en los que se han visto involucradas sondas espaciales alimentadas por RTG. Sin embargo, únicamente el accidente ocurrido en 1964 durante el lanzamiento del vehículo estadounidense Transit-5BN-3, que montaba un generador RTG SNAP 9-A, liberó plutonio a la atmósfera [NASA, 1999]. Este satélite no alcanzó la velocidad de su órbita y en su reentrada en la atmósfera entró en ignición, al norte de Madagascar, liberándose a la atmósfera la mayor parte del ^{238}Pu que contenía. Se calcula que a finales de 1970 se había depositado sobre la tierra el 95 % del mismo [Perkins, 1980].

d) Accidentes en los que se encuentra implicado armamento nuclear

Uno de los dos accidentes más importantes en los que se produjo una contaminación radiactiva debido a la rotura de una cabeza nuclear, fue el accidente ocurrido cerca de la base aérea de Thule, Groenlandia, en 1968. Este accidente fue causado por un incendio declarado a bordo de un bombardero B-52, obligando a la tripulación del aeroplano estadounidense a abandonar la nave antes de que pudieran llevar a cabo un aterrizaje de emergencia. El bombardero se estrelló cerca de la base aérea de Thule, provocando la ruptura de las cuatro bombas de hidrógeno, lo que resultó en una contaminación radiactiva generalizada. Se estima que se contaminó un área de aproximadamente $2.23 \cdot 10^5 \text{ m}^2$ con 8.8 TBq de $^{239,240}\text{Pu}$ [Strand, 1998].

En España ocurrió un accidente similar en 1966, cuando un bombardero B-52 colisionó con el avión de recarga mientras repostaba en vuelo. El aeroplano transportaba cuatro bombas de hidrógeno del tipo MK28, tres de las cuales cayeron en tierra en la localidad almeriense de Palomares, mientras que la cuarta fue recuperada del fondo del Mediterráneo. El accidente de Palomares se tratará con más detalle en el Apartado 1.5 de este trabajo.

1.3 CARACTERÍSTICAS FÍSICAS Y QUÍMICAS DE LOS RADIONUCLEIDOS ESTUDIADOS

Los radionucleidos objeto de estudio en este Proyecto pertenecen al grupo de actínidos. Dentro de este grupo los únicos elementos naturales son el Uranio y el Torio. Todos ellos llenan la capa de valencia $5f$ y son radiactivos. Los lantánidos y los actínidos tienen un comportamiento químico similar, sin embargo, a diferencia de los lantánidos, los actínidos pueden tener muchos estados de oxidación. En la **Tabla 2** se muestran los estados de oxidación más relevantes, periodo de semidesintegración y la energía de las desintegraciones alfa principales de U, Pu, Am y Cm y la energía de la emisión beta del ^{241}Pu . Los estados de oxidación más estables en medio ácido y con agentes no complejantes se indican en **negrita** y los más inestables se muestran entre paréntesis.

Tabla 2. Periodos de semidesintegración, energías de desintegración y estados de oxidación de isótopos de U, Pu, Am y Cm.

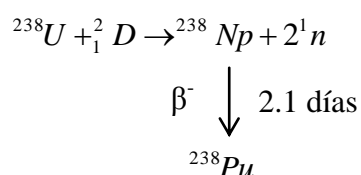
Radionucleido	$t_{1/2}$ (años)	Energía de desintegración principal (MeV)	Estados de oxidación [Katz et al., 1986]
^{232}U ^{233}U ^{234}U ^{235}U ^{236}U ^{238}U	69.85 $1.59 \cdot 10^5$ $2.45 \cdot 10^5$ $7.04 \cdot 10^8$ $2.34 \cdot 10^7$ $4.47 \cdot 10^9$	5.3203 4.8242 4.7749 4.3960 4.4955 4.1985	III, IV, V, VI
^{236}Pu ^{238}Pu ^{239}Pu ^{240}Pu ^{241}Pu ^{242}Pu	2.90 87.76 $2.41 \cdot 10^4$ $6.57 \cdot 10^3$ 14.4 $3.74 \cdot 10^5$	5.7677 5.4993 5.1562 5.1683 0.0210 4.9005	III, IV, V, VI (VII)
^{241}Am ^{243}Am	$4.33 \cdot 10^2$ $7.37 \cdot 10^3$	5.4856 5.2757	III, IV, V, VI
^{242}Cm ^{243}Cm ^{244}Cm ^{245}Cm ^{246}Cm	0.45 30.02 18.11 $8.51 \cdot 10^3$ $4.73 \cdot 10^3$	6.1129 5.7851 5.8050 5.3620 5.3865	III, IV

El comportamiento de los actínidos depende del estado de oxidación, del compuesto químico, de la capacidad de formar complejos, absorción y habilidad para formar coloides [Silva, 1995].

1.3.1 Propiedades químicas del Plutonio

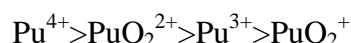
El Plutonio (número atómico 94) es un elemento artificial, a excepción de las trazas de plutonio existentes de forma natural en diversos yacimientos uraníferos, situados en Canadá [Curtis, 1999], en diferentes zonas de Colorado y, fundamentalmente, en Gabón [Holloway, 1980].

Los isótopos del Pu fueron preparados y estudiados por vez primera por el químico estadounidense Glenn T. Seaborg y sus colegas de la Universidad de California en Berkeley, en 1940, cuando bombardearon ^{238}U con deuterones (neutrón + protón).



Son conocidos isótopos del Pu desde ^{232}Pu hasta ^{246}Pu , siendo el ^{244}Pu el más estable. Los isótopos más importantes son ^{238}Pu , ^{239}Pu , ^{240}Pu y ^{241}Pu . Estos isótopos se generan a partir del ^{238}U por un proceso de captura neutrónica. El ^{241}Pu es un emisor de partículas beta, con una energía máxima de emisión de 20.8 keV y un periodo de semidesintegración de 14.4 años, mientras que los otros isótopos son emisores de radiación alfa.

Las propiedades químicas del Pu, como solubilidad, hidrólisis, complejación, absorción y formación de coloides cambian significativamente con los estados de oxidación [Silva, 1995]. En disolución, el plutonio puede estar en cuatro estados de oxidación diferentes III, IV, V y VI como Pu^{3+} , Pu^{4+} , PuO_2^+ y PuO_2^{2+} , pudiendo sufrir hidrólisis, según la siguiente tendencia [Choppin, 2002]:



La hidrólisis es el primer paso para la polinucleación y la generación de coloides [Kim, 1989]. La variación de la concentración del catión libre con el pH se muestra en la **Figura 1**.

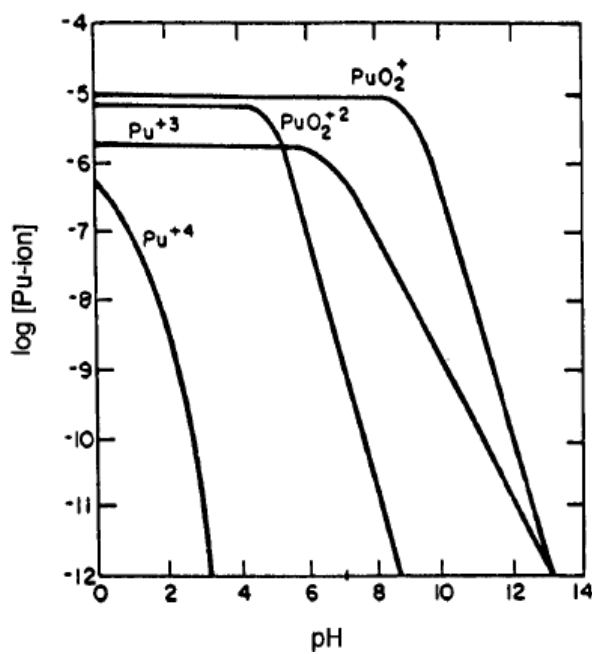


Figura 1. Variación de la concentración de Pu libre en diferentes estados de oxidación a diferentes valores de pH [Choppin, 2002].

Como se puede ver, los estados de oxidación III y IV son más estables en medio ácido mientras que los estados de oxidación V y VI se favorecen cuando aumenta la basicidad.

La espectrometría alfa ha sido hasta hace relativamente poco tiempo, la técnica utilizada para la determinación de ^{238}Pu y $^{239+240}Pu$ una vez realizada su separación radioquímica mediante la utilización de resinas de intercambio iónico, extracción líquido-líquido o precipitación. El límite de resolución impide que se puedan determinar por separado el ^{239}Pu (5.16 MeV) y ^{240}Pu (5.17 MeV). Los límites de detección alcanzados con esta técnica, con un tiempo de medida de 3 días, es de 0.05 mBq para ^{238}Pu y $^{239+240}Pu$ [Chen, 1993]. La determinación de ^{241}Pu se puede llevar a cabo, una vez realizada la separación y purificación del plutonio, mediante medida por centelleo en fase líquida (LSC) o mediante espectrometría alfa midiendo el crecimiento de su hijo, ^{241}Am . Los límites de detección conseguidos para la determinación del ^{241}Pu con LSC y para un tiempo de recuento

de 5 horas es de 11 mBq [Kwong, 2004]. En cambio, si se determina por el crecimiento del ^{241}Am es de 0.3 mBq, pero después de una espera de 13 años [Muravitsky, 2005].

Técnicas espectrométricas de análisis, como Espectrometría térmica de ionización de masas (TIMS), Acelerador de espectrometría de masas (AMS), Espectrometría de masas de ionización de resonancia (RIMS) y la Espectrometría de masas con fuente de plasma de acoplamiento inductivo (ICP-MS) también se han utilizado para la determinación de isótopos de Pu. Las técnicas de espectrometría de masas se basa en la detección de cantidades (en átomos) del radionucleido emisor y no en la medida de las desintegraciones de dicho radionucleido, como las técnicas radiométricas. Por ello, las técnicas de masas son más efectivas cuanto mayor sea el periodo de semidesintegración del radionucleido, de hecho, es ventajosa para aquellos nucleidos cuyo periodo de semidesintegración es del orden de algunos miles de años ($>10^3$ años), caso de la mayoría de los isótopos alfa del plutonio.

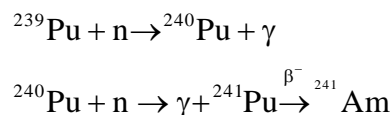
Durante la última década, la técnica de ICP-MS ha experimentado un gran desarrollo e interés, siendo una alternativa a la espectrometría alfa, debido a su buena sensibilidad (AMD de ^{239}Pu de 0.05 mBq frente a 0.1 mBq obtenido mediante espectrometría alfa de una muestra de orina [Hernández, 2011]), tiempos cortos de análisis y la posibilidad de determinación de isótopos ^{239}Pu , ^{240}Pu y ^{242}Pu , que son difíciles de medir por espectrometría alfa debido al solapamiento de los picos de ^{239}Pu y ^{240}Pu y la baja actividad específica del ^{242}Pu .

El problema más importante cuando se miden muestras de bajo nivel por ICP-MS es la presencia de U, debido a que la concentración de uranio suele ser entre 10^6 - 10^9 veces mayor que la de plutonio. La cola de ^{238}U junto con la interferencia UH^+ representa la mayor interferencia de ^{239}Pu ([Muramatsu, 1999], [Boulyga, 2001], [Boulyga, 2002]).

La espectrometría alfa es más sencilla y económica que cualquiera de las técnicas de espectrometría de masas y el riesgo de interferencia es menor que por ICP-MS. Sin embargo, el principal inconveniente de esta técnica es un tiempo de recuento, que para muestras de muy baja actividad es muy elevado, del orden de semanas e incluso meses [Hrnecek, 2005].

1.3.2 Propiedades químicas del Americio

El Am (número atómico 95) fue descubierto por Glenn Seaborg en 1944. La reacción usada fue:



Para producir ^{243}Am se lleva a cabo una reacción similar utilizando ^{243}Pu que decae mediante β^- , con un tiempo de semidesintegración de 5 horas. Posteriormente por activación neutrónica se produce $^{242\text{m}}\text{Am}$ y ^{243}Am .

El Am, en disolución acuosa, puede presentar los estados de oxidación III, IV, V y VI, siendo el III el más estable, hidrolizándose fácilmente y formando las especies AmOH^{2+} , $\text{Am}(\text{OH})_2^+$ y $\text{Am}(\text{OH})_3$. En medio nítrico Am(IV) y Am(V) dismutan hasta Am(III) y Am(VI) ([Rabideau, 1958], [Schulz, 1976]).

En estado de oxidación III, el Am forma complejos con tiocianato en disoluciones concentradas de tiocianato. Estos complejos son adsorbidos en resinas de intercambio aniónico. En disoluciones ácidas diluidas, el Am(III) se fija en resinas cambiadoras catiónicas.

Aunque existen muchos isótopos de Am (masa desde 234 hasta 247), generalmente sólo se determinan los isótopos con masas 241 y 243, pues los demás tienen periodos de semidesintegración que oscilan entre minutos y horas y no son productos finales en reacciones nucleares. El isótopo 243, con vida media de 737 años, se utiliza como patrón interno para la determinación del rendimiento químico en la separación del isótopo ^{241}Am . Además se utiliza como un material de blanco para la producción de elementos a partir del Cm (ya que el americio y el curio tienen un comportamiento químicamente similar) en reactores de alto flujo de neutrones.

El ^{241}Am decae emitiendo partículas alfa de 5.44 y 5.49 MeV acompañadas de una emisión gamma de 59.5 keV, por lo que puede ser medido tanto por espectrometría gamma como por espectrometría alfa.

La espectrometría gamma es un método sencillo, en cuanto a la preparación de la muestra, y directo para la determinación de ^{241}Am , sin embargo, la atenuación de los rayos

gamma puede presentar problemas. La sensibilidad de la espectrometría gamma es bastante baja debido a la baja eficiencia de recuento del detector de HPGe (media de un 8.7 % para la geometría habitual de trabajo en los laboratorios de la URBMA) y a la cantidad de muestra que habitualmente se puede analizar para reducir la contribución de energía Compton de picos correspondientes a radionucleidos habituales como el ^{137}Cs y ^{60}Co , siendo valores habituales de AMD de 6.7 Bq con 2 horas de recuento.

En el caso de la espectrometría alfa, el ^{241}Am tiene que ser separado de Po, Pu, Ra y Th debido a que las energías de emisión de ^{210}Po , ^{238}Pu , ^{224}Ra y ^{228}Th están muy próximas a las del ^{241}Am , obteniéndose valores de AMD de 0.1 mBq [Varga, 2007].

El ICP-MS también ha sido utilizado para la determinación de ^{241}Am en muestras ambientales. El principal problema de esta técnica es la presencia de interferencias isobáricas e interferencias moleculares como $^{241}\text{Pu}^+$, $^{240}\text{PuH}^+$, $^{209}\text{Bi}^{32}\text{S}^+$, $^{209}\text{Bi}^{16}\text{O}_2^+$, $^{206}\text{Pb}^{35}\text{Cl}^+$, $^{205}\text{Ti}^{36}\text{Ar}^+$, $^{204}\text{Pb}^{37}\text{Cl}^+$, $^{207}\text{Pb}^{34}\text{S}^+$ y $^{201}\text{Hg}^{40}\text{Ar}^+$. El valor del AMD en esta técnica es de 2.9 mBq [Varga, 2007].

1.4 COMPORTAMIENTO DE RADIONUCLEIDOS EN SUELOS

Los actínidos suelen “pegarse” a la superficie y acumularse en tierras y sedimentos. Generalmente el 99 % del Pu total se encuentra asociado al suelo, mientras que menos del 1 % se encuentra asociado a la biota [Watters, 1983]. La distribución de radionucleidos en el suelo depende fundamentalmente de: factores meteorológicos, tipo de suelo, miscibilidad del sólido en la capa de suelo, forma química del radionucleido, composición química del suelo, procesos microbiológicos y tamaño de las partículas del suelo [Druteikiene, 1977].

Las sustancias orgánicas juegan un papel muy importante en la retención y en la movilidad relativa del Pu en el suelo. La asociación de Pu con las moléculas orgánicas de diferentes tamaños tiene un efecto directo en la movilidad y en la disponibilidad biológica [Agapkina, 1995]. La lenta migración del Pu y del Am en la capa orgánica, es debido, probablemente, a las reacciones de complejación con las sustancias orgánicas presentes en el suelo [Bunzl, 1995]. La concentración de actínidos en este medio aumenta conforme lo hace el contenido de arcilla, lo que permite enlazarse fuertemente a múltiples puntos de complejación [Kim, 1998].

La forma química en la que se encuentran este tipo de contaminantes en la naturaleza depende de la forma en que se originaron [Espinosa, 2003]. En la **Tabla 3** se muestra algunos ejemplos acerca del origen y forma química de éstos.

Tabla 3. Origen y forma de los contaminantes transuránicos que se pueden encontrar en la naturaleza.

Origen	Forma
Explosión nuclear	Óxidos de Pu, Am y Cm
Reprocesamiento de combustible nuclear	Óxidos de Pu, Am y Cm. Nitrato de los elementos anteriores. Complejos orgánicos de los transuránicos
Otros procesos contaminantes: Accidentes e incidentes	La forma química de estos elementos depende del tipo de accidente o incidente y las características del mismo

1.5 CARACTERÍSTICAS DE LAS MUESTRAS ESTUDIADAS

Las muestras que se estudian y analizan en esta Memoria son:

- **Suelo** contaminado procedente del accidente aéreo ocurrido en Palomares, Almería.

Tras el choque del bombardero B-52 y el avión nodriza KC-135, ambas aeronaves quedaron totalmente destruidas y sus restos (91t) se extendieron sobre cientos de hectáreas en el litoral y el mar de la zona, entre ellos cuatro bombas termonucleares que transportaba el bombardero.

Al impactar fuertemente con el suelo, se produjo la deflagración de parte del explosivo químico en dos de las bombas y se diseminó una buena parte de los 9 kg de combustible nuclear fisionable, en forma de óxidos de Pu, U y Am, contaminando cerca de 230 hectáreas [Iranzo, 1987]. En la **Figura 2** se muestra la zona delimitada tras el accidente, denominada Línea cero y los niveles de contaminación.

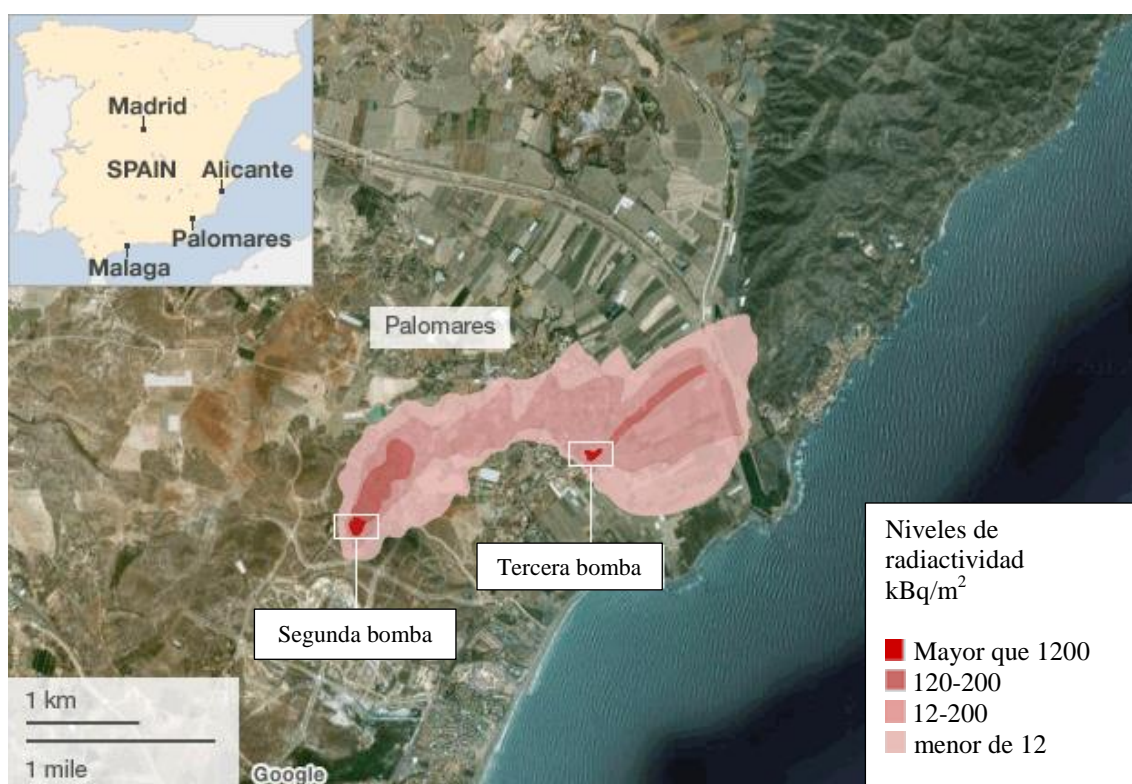


Figura 2. Mapa de la zona de Palomares donde cayeron las bombas y los niveles de radiactividad remanente tras la campaña de descontaminación llevada a cabo por EE. UU.

Aunque el ejército estadounidense trató de limpiar la zona, (4.818 bidones y 1.400 toneladas de tierra de la capa superior del suelo (10 cm aprox.) y tomateras que fueron transportadas a Savannah River), aún quedó gran contaminación superficial [Espinosa, 1998], debido a la dispersión en forma de aerosoles, parte de la cual se diseminó por efecto del viento hacia el mar mediterráneo [Romero, 1991]. El resto de la zona contaminada, dedicada a la agricultura, se irrigó y aró hasta una profundidad de 30 cm para reducir la contaminación superficial, disminuyendo los riesgos de inhalación de Pu derivados de su resuspensión.

Tras la limpieza del terreno, se establecieron acuerdos entre los Gobiernos de España y de EEUU para el seguimiento médico y dosimétrico de los habitantes de la zona, así como de la evolución de los niveles de contaminación residual en el medio ambiente, dando lugar al Proyecto Índalo. La competencia de este Programa de Vigilancia, recayó inicialmente en la Junta de Energía Nuclear (JEN), actual CIEMAT. Desde 1966 hasta el fin de los acuerdos en 2009, el Gobierno de EEUU ha contribuido con la financiación parcial de las actividades de vigilancia.

Durante los veinte años posteriores al accidente (1966-1986), la explotación de las áreas afectadas había consistido en el cultivo esporádico en régimen de secano, con muy escasa producción. Esta actividad sufrió una importante transformación a finales de los 80 como consecuencia de la construcción de las bolsas de almacenaje de agua para el riego en la cabecera del valle donde impactó la bomba nº 2 (8.5 ha). Esta construcción supuso importantes movimientos de tierra. Igualmente en la zona de impacto de la bomba nº 3 se adaptaron los terrenos para un mejor aprovechamiento agrícola (0.5 ha) [Sancho, 2014].

En vista de las nuevas actividades y al considerarse que esta situación podría llegar a suponer un cambio en la exposición radiológica de la población, en el 2003 el CIEMAT elaboró el Plan de Investigación Energética y Medioambiental en Materia de Vigilancia Radiológica en Palomares (PIEM-VR) aprobado por el Consejo de Ministros el 17 de diciembre de 2004. A partir de esa fecha, se puso en marcha la expropiación forzosa de las 10 ha, aproximadamente, de los terrenos de las zonas 2 y 3 mencionadas anteriormente. Posteriormente los estudios realizados de caracterización mostraron que existía contaminación superior a los criterios de restricción de uso en 30 ha más, por lo que la zona de estudio ocupa actualmente una superficie total de 40 ha.

La Unidad de Recuperación de Terrenos Radiológicamente Contaminados (URTRC), adscrita al Departamento de Medioambiente del CIEMAT, ha realizado una caracterización radiológica del terreno y su representación en 3 dimensiones, formando parte de este proyecto la URBMA [Piña, 2009]. Las muestras que en esta Memoria se analizan forman parte del mismo proyecto. Las actividades de estas muestras oscilan entre 30 y 730 Bq/g de Pu emisor alfa y entre 7 y 150 Bq/g de ^{241}Am . Aunque las bombas contenían U enriquecido, este se considera despreciable frente al contenido del Pu alfa total (0.02%) [Espinosa, 2003].

- **Frotis** procedentes de la Central Nuclear de José Cabrera (Zorita). Dicha central inició su operación en 1969 y se clausuró el 30 de abril de 2006. A partir del cese de su actividad, se procedió a su desmantelamiento. Este proceso implica conocer exactamente la actividad de cada elemento constituyente de la central, ya que si se superan los límites de exención, el residuo ha de tratarse como radiactivo, en cambio, si no supera los niveles de exención se tratará como residuo convencional. Se estima que sólo el 4% de las 104000 t de materiales a gestionar son radiactivos [Enresa, 2006].

En esta Memoria se van a estudiar muestras de frotis realizados en la piscina de la central nuclear donde estaban almacenados los elementos combustibles del reactor.

Un frotis es un método para determinar la contaminación superficial, consistente en frotar con material absorbente, de tela de algodón o papel de filtro, la superficie contaminada y de área conocida, para tomar una muestra del material radiactivo desprendible. La mayor desventaja del frotis es la incertidumbre sobre la fracción de contaminación que se pueda llegar a recoger. Siempre que sea posible es preferible realizarlo por vía húmeda, eligiendo cuidadosamente el líquido a utilizar para humedecer el material absorbente, de forma que no ataque la superficie donde se realiza el frotis, a la vez que recoja el material radiactivo con la mayor eficacia posible.

El contenido radiológico de las muestras de frotis analizadas en esta Memoria tiene una concentración de emisores beta y/o beta/gamma de alta energía de 10 a 20 veces superior al contenido de emisores alfa.

- Por último, se ha intentado aplicar el método descrito en este Proyecto de investigación, a muestras de **resinas gastada de intercambio iónico** procedentes de centrales nucleares.

La mayoría de los reactores que hay en las centrales nucleares españolas utilizan como moderador y refrigerante agua de alta pureza, del orden $1.0 \cdot 10^6$ ohm·cm de resistividad. La presencia de impurezas en el refrigerante o moderador podría [Dawson, 1963]:

- Convertirse en partículas radiactivas al atravesar el núcleo del reactor.
- Afectar a los materiales con los que está en contacto incrementando la corrosión del sistema.
- Incrementar la descomposición radiolítica del agua.

Con el fin de mantener la pureza requerida, se utilizan resinas de intercambio iónico para eliminar los efluentes contaminados con elementos radiactivos y purificar el agua de refrigeración del reactor. Generalmente, se emplean resinas sintéticas comerciales a base de polímeros de estireno, a las que se ha reticulado con divinilbenceno y a las que se ha sustituido un grupo funcional.

De entre todos los tipos de resinas, sólo tienen interés, para el tratamiento de residuos, las catiónicas fuertes, tipo $R-SO_3H$ y las aniónicas fuertes, tipo $R-N^+R'_3OH^-$, donde R es la cadena orgánica de la resina y R' son radicales orgánicos.

Estas resinas, una vez “agotadas”, pasan a constituir residuos sólidos radiactivos, los cuales deben someterse a un proceso de caracterización, que nos dará información adecuada y precisa en cuanto a contenido de radionucleidos y concentración radiactiva.

1.6 ANTECEDENTES BIBLIOGRÁFICOS

Para llevar a cabo la determinación de la concentración radiactiva de los diferentes radionucleidos presentes en una muestra, y que son objeto de estudio en esta Memoria, generalmente es necesario llevar a cabo un proceso de separación antes de proceder a la medida.

Como se indica en la bibliografía, la mayoría de las separaciones radioquímicas se realizan mediante extracción líquido-líquido y cromatografía de intercambio iónico. Estos procesos de separación son muy largos, lo que implica una exposición prolongada y, además, generan una gran cantidad de residuos. En los últimos 10-15 años, la cromatografía de extracción ha sido la técnica más utilizada para la separación y purificación de actínidos. Esta técnica combina la selectividad de la extracción líquido-líquido con la facilidad de operación de la columna cromatográfica. En la **Tabla 4** se presentan las distintas resinas comerciales (Eichrom Technologies) que existen en el mercado y su selectividad.

Tabla 4. Resinas cromatográficas de Eichrom Technologies.

Material	Selectividad	Fase estacionaria
Resinas TRU	Actínidos (III, IV, VI), Lantánidos (III)	CMPO ⁹ y TBP ¹⁰
Resinas UTEVA	Th, U, Np, Pu	Diamil amilfosfonato (DAAP)
Resinas TEVA	Tc, Th, Np, Pu, Am/lantánidos	Nitrato o cloruro de trialquil, metilamonio (Aliquat 336)
Resinas actínidos o DIPEX[®]	Actínidos	H ₂ DEH[MDP] ¹¹

⁹ Ver glosario de términos.

¹⁰ Ver glosario de términos.

¹¹ Ver glosario de términos.

Estas resinas presentan una fase inerte, generalmente silica gel o un polímero orgánico con un tamaño de partícula de 50 a 150 μm de diámetro, una fase estacionaria, generalmente extractantes líquidos que impregnan la fase inerte y, una fase móvil, compuesta generalmente por disoluciones ácidas o complejantes, como el ácido oxálico o el ácido fluorhídrico [Eichrom, 1997].

Como se indicó anteriormente, en muchas aplicaciones analíticas la extracción líquido-líquido ha sido reemplazada por técnicas cromatográficas (véase la **Tabla 5**), sin embargo, una de las ventajas de la técnica de extracción con disolvente es, que puede ser aprovechada para la medida directa de actividad de actínidos por centelleo líquido, utilizando disoluciones centelleadoras extractantes.

En esta Memoria se comparan los resultados obtenidos en la separación de Pu y Am por extracción líquido-líquido utilizando moléculas extractantes disueltas en una disolución centelleadora (apartado 1.7) y posterior medida por centelleo líquido, con técnicas radiométricas validadas en el laboratorio radioquímico de la URBMA, como son la espectrometría alfa y gamma.

Para dar una visión de conjunto de los métodos analíticos existentes en la bibliografía, se ha esquematizado su presentación en forma de tablas (**Tabla 5**), siguiendo un orden cronológico, incluyendo sus características analíticas más importantes, tales como matriz, métodos de preparación, técnica de medida, rendimiento de recuperación y Actividad Mínima Detectable (AMD).

Como se puede observar, existen muchos procedimientos para la medida de emisores alfa en muestras ambientales (generalmente de suelos y sedimentos) y sin embargo apenas existen para muestras que presenten la gran diversidad de radionucleidos existentes en residuos de radiactividad baja y media procedentes de centrales nucleares, lo que implicaría procesos de separación complejos debido a la necesidad de eliminar interferentes químicos y radiológicos en el mismo proceso.

Tabla 5. Métodos de separación y medida de actínidos en diversos materiales

Matriz	Método de preparación	Técnica de medida	Recuperación (%)	Actividad Mínima Detectable	Referencia
Musgo y líquenes	Disolución Calcinación y disolución con HCl 6M Separación Pu: con columna de TNOA. Am: columna de HDEHP y purificado con extracción PMBP-TOPO.	Espectrometría alfa	Pu: 70 Am: 70	Pu: 28 mBq/kg Am: 34 mBq/kg para 2g de muestra	[Jia, 1997]
Resinas gastadas de intercambio iónico y concentrados de evaporador de centrales nucleares	Disolución de muestra mediante tratamiento ácido y separación de Pu, Am y Cm mediante resinas TRU.	Espectrometría alfa y Centelleo en fase líquida	Pu: 49 Am: 62 Cm: 11	--	[Rodríguez, 1997-2]
Bentonita	Disolución Tratamiento con HNO ₃ 1M (20mM KBrO ₄) a 60 °C. Separación Extracción con HDEHP con diferentes disoluciones ácidas.	Espectrometría alfa, Espectrometría gamma e ICP-MS.	Am ~ 100 Cm ~ 100 Eu ~ 100 Np: 82 ± 3 Pu: 91 ± 1	--	[Ramebäck, 1999]

Tabla 5 (Cont). Métodos de separación y medida de actínidos en diversos materiales

Matriz	Método de preparación	Técnica de medida	Recuperación (%)	Actividad Mínima Detectable	Referencia
Muestras biológicas	<p>Disolución de muestra</p> <p>Orina: Oxidación ácida y posterior calcinación.</p> <p>Heces: Calcinación y posterior tratamiento con HF, HNO₃ y H₃BO₃.</p> <p>Separación</p> <p>Cromatografía de intercambio iónico AG 1X4 (separación de U) y AG 50 WX8 previo aislamiento de Sr por coprecipitación con carbonato.</p>	Espectrometría alfa	<p>Am: 48-100</p> <p>Pu: 59-100</p> <p>U: 85-100</p>	<p>Orina (500mL) en Bq/muestra:</p> <p>Pu: $5.3 \cdot 10^{-4}$</p> <p>Am: $1.2 \cdot 10^{-3}$</p> <p>U: $1.0 \cdot 10^{-3}$</p> <p>Heces: (5.4 g) en Bq/muestra</p> <p>Pu: $5.7 \cdot 10^{-4}$</p> <p>Am: $1.2 \cdot 10^{-3}$</p> <p>U: $1.0 \cdot 10^{-3}$</p>	[Lee, 2000]
Sedimentos del fondo de un tanque que contiene líquidos radiactivos	<p>Disolución</p> <p>Tratamiento con HNO₃ y HF</p> <p>Separación</p> <p>Cromatografía aniónica para separar Pu. Purificación de U en resina impregnada con TOPO.</p>	Detector de traza, Espectrometría gamma y Activación neutrónica	<p>U: 50 ± 10</p> <p>Am/Cm: 100 ± 5</p> <p>Pu: 80 ± 10</p>	--	[Diakov , 2001]

Tabla 5.(Cont). Métodos de separación y medida de actínidos en diversos materiales.

Matriz	Método de preparación	Técnica de medida	Recuperación (%)	Actividad Mínima Detectable	Referencia
Sedimentos marinos	Disolución Digestión ácida en microondas (2-5 g) varias etapas con HF, HNO ₃ , HClO ₄ . Separación Columnas U/TEVA, TRU y Sr Spec.	Espectrometría alfa y Centelleo en fase líquida	U: >50 Pu y Am variable, depende del método de separación	--	[Mellado, 2001]
Suelos	Disolución Digestión ácida en microondas (5g) con HCl/HNO ₃ /HF. Posterior tratamiento en caliente con HClO ₄ . Disolución residuos con HNO ₃ y HCl. Separación Cromatografía iónica Dowex 1x8.	Espectrometría alfa y gamma	--	--	[Rubio, 2001]
Suelos y sedimentos	Disolución Microondas con HF-HNO ₃ y HF-HClO ₄ . Separación Cromatografía de extracción con resinas UTEVA (Th y U) y TRU (Am y Pu).	Espectrometría alfa	U: 85 ± 3 Th: 96 ± 9 Am: 88 ± 4 Pu: 83 ± 7	Pu: 0.11-0.35 Bq/kg para 5 días de medida.	[Toribio, 2001]

Tabla 5.(Cont). Métodos de separación y medida de actínidos en diversos materiales.

Matriz	Método de preparación	Técnica de medida	Recuperación (%)	Actividad Mínima Detectable	Referencia
Suelos y sedimentos	Disolución Fusión con $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ a 1100 °C, precipitación de la sílice y posterior filtración. Separación Cromatografía de extracción con resinas TRU. Am eluido con HCl 4M y Pu con HCl/HF 1M/0.02 M. Purificación de ambos radionucleidos con cromatografía aniónica.	Espectrometría. alfa y Centelleo en fase líquida	Am: 60-90 Pu: ~ 60	--	[Warwick, 2001]
Agua de mar	Preconcentración de actínidos con MnO_2 y $\text{Fe}(\text{OH})_3$. Eliminación de Mn con precipitación $\text{Fe}(\text{OH})_3$ a pH 6. Cromatografía de extracción con TRU. Elución de Am con HCl 4M y Pu con HCl- TiCl_3 4M-0.02M.	Espectrometría alfa	Pu: 78 Am: 85	--	[Sidhu, 2003]
Orina	Disolución Tratamiento con HNO_3 3M. Separación Cromatografía de extracción con TRU de Np, U, Am, Th, y Pu.	ICP-MS	> 95	0.01-2 pg/mL	[Hang, 2004]

Tabla 5. (Cont). Métodos de separación y medida de actínidos en diversos materiales.

Matriz	Método de preparación	Técnica de medida	Recuperación (%)	Actividad Mínima Detectable	Referencia
Escombros	Disolución <ul style="list-style-type: none"> • Lixiviación de 30 g de muestra con HNO₃ y HCl a 50°C, obteniéndose una disolución parcial. 75-80 % del Pu se disuelve. • Disolución en microondas. Separación Cromatografía de extracción con resina de actínidos.	Centelleo en fase líquida	Pu: 70 Am: 74	--	[Navarro, 2004]
Efluentes radiactivos líquidos de alta actividad procedentes del Purex ¹²	Extracción líquido-líquido con DHDECMP ¹³ -TBP/OK.	Centelleo en fase líquida, Espectrometría gamma NaI(Tl)	≥ 99.9 para ²³⁷ Np, ²³⁹ Pu y ²⁴¹ Am	--	[Yu-Xing, 2004]
Suelos, sedimentos, aerosoles (en filtros), agua y vegetales	Disolución Calcinación de muestra (100-200 g) a 550 °C. Lixiviación con HNO ₃ en caliente. Separación Coprecipitación de actínidos con oxalato cálcico y Fe(OH) ₃ . Separación por cromatografía aniónica (Dowex 1x8). Elución de Am/Cm con HNO ₃ 8M, Pu con HCl 10M.	Espectrometría alfa	Am/Cm: 50-65 Pu: 60-70	Am y Pu: 1 mBq en 20-24 h de recuento	[Ageyev, 2005]

¹² Ver glosario de términos

¹³ Ver glosario de términos

Tabla 5 (Cont). Métodos de separación y medida de actínidos en diversos materiales.

Matriz	Método de preparación	Técnica de medida	Recuperación (%)	Actividad Mínima Detectable	Referencia
Sedimentos	<p>Disolución (3 métodos)</p> <ul style="list-style-type: none"> •Ataque ácido HNO₃/HCl (5-25g). •Disolución en microondas (0.4-0.8g) con HNO₃/HF concentrado. •Fusión alcalina (0.4-0.5g) con K₂CO₃. <p>Separación</p> <p>Cromatografía de intercambio iónico AG1x8.</p> <p>U y Am eluidos con HNO₃ 8M. En otra columna Th con HCl 8M y en otra columna Pu HCl/NH₄I 9M/0.1M.</p>	Espectrometría alfa	Am: 52-76 Pu: 53-59	En Bq/kg muestra seca ²⁴¹ Am: 0.13-0.56 ^{239/240} Pu: 0.12-0.46 ²³⁸ Pu: 0.03-0.39	[Mihai, 2005]
Suelos y sedimentos	<p>Disolución</p> <p>Lixiviación (10g) con HNO₃ conc.en caliente.</p> <p>Separación</p> <p>Cromatografía iónica (Dowex 1x8). Separación de Am y Sr con HNO₃ 8M. Th eluido con HCl 9M y Pu con I⁻/HCl 0.1M/HCl.</p> <p>Cromatografía de extracción con resinas TRU para separar Am.</p>	Espectrometría alfa, Centelleo en fase líquida	Am: 66 Np: 40 Pu: 61	--	[Tavčar, 2005-2]

Tabla 5 (Cont). Métodos de separación y medida de actínidos en diversos materiales.

Matriz	Método de preparación	Técnica de medida	Recuperación (%)	Actividad Mínima Detectable	Referencia
Suelo	<p>Disolución Calcinación a 750 °C, ataque con HF+HNO₃.</p> <p>Separación Resina iónica AG 1x2 para separar Pu con HNO₃ 7.8 M. En resina TEVA se separan Am, Cm con HNO₃ 3 M+NH₄OH. Th se eluye con HCl 6M y Np con HNO₃ 0.02 M/HF 0.02 M.</p>	Espectrometría alfa	Pu: 57-68 Np: 86-89	--	[Antón, 2006]
Orina	<p>Disolución Calcinación húmeda y posterior tratamiento con ácido concentrado.</p> <p>Separación Preconcentración con Fe(OH)₃. Comparación de resultados de Pu mediante separación con cromatografía aniónica (Dowex 1x2), extracción con TOPO, TOA y resinas TRU.</p>	Espectrometría alfa	De 80 al 90, depende del método	0.02 (TRU) y 0.09 (TOA) mBq/mL	[Giardina, 2006]
Disolución radiactiva procedente de CCNN	<p>Pretratamiento con Amoniomolibdofosfato (AMP) para eliminar Cs. Precipitación con Ca₃(PO₄)₂ para separar actínidos. Columna iónica (AG 1x8) y cromatografía de extracción con resinas TEVA y TRU.</p>	Espectrometría alfa	Pu: 95	--	[Nikiforova, 2006]

Tabla 5 (Cont). Métodos de separación y medida de actínidos en diversos materiales.

Matriz	Método de preparación	Técnica de medida	Recuperación (%)	Actividad Mínima Detectable	Referencia
Corriente gaseosa proveniente de una planta de reprocesamiento	Disolución Tratamiento de filtros con HNO ₃ y HClO ₄ en caliente. Separación Separación con resinas TRU. Pu se eluye con oxalato amónico 0.1 M y Am con HCl 4 M.	Espectrometría alfa	Pu: 79.3 Am: 85.8	Pu: 6.7 nBq/m ³ Am: 9.6 nBq/m ³	[Bilancia, 2007]
Suelos y sedimentos	Disolución Calcinación y posterior lixiviación con HNO ₃ concentrado en caliente. Separación Preconcentración con oxalato cálcico. • Cromatografía aniónica • Cromatografía de extracción con UTEVA (separación de U y Th) y TRU (separación de Am y Pu).	Espectrometría alfa	Cromatografía aniónica Am: 26-55 Pu: 32-46 Cromatografía de extracción Am: 49-71 Pu: 44-71	--	[Jakopic, 2007]]
Papel, vidrio, acero inoxidable y teflón	Extracción de Pu y Am con CO ₂ supercrítico (Sc-CO ₂) modificado con CMPO, TTA, TBP, HDEHP.	Centelleo en fase líquida y Espectrometría gamma	100 Pu(III) y Am con Sc-CO ₂ mod. con CMPO en CH ₃ OH en matriz papel. Pu(IV) 80 en muestras de residuos.	--	[Kumar, 2007]

Tabla 5 (Cont). Métodos de separación y medida de actínidos en diversos materiales.

Matriz	Método de preparación	Técnica de medida	Recuperación (%)	Actividad Mínima Detectable	Referencia
Suelos	Cromatografía de extracción (TEVA, TRU, DGA resinas).	--	Pu: 81.8 Am: 93.3	0.001 Bq/kg	[Maxwell, 2007]
Suelos	<p>Disolución</p> <p>Calcinación de 2g de muestra, tratamiento con HNO₃ concentrado en caliente.</p> <p>Separación</p> <p>Cromatografía de inetecambio iónico Dowex 1x8. Am se eluye con HNO₃ 8 M y Pu con NH₄I 0.1 M en HCl 12 M.</p>	Espectrometría alfa	Pu: 78-84 Am: 86-90	--	[Salar, 2007]
Suelos y sedimentos	<p>Disolución</p> <p>Digestión ácida en microondas (0.5-3 g) con HNO₃ conc. a 175 °C.</p> <p>Separación</p> <p>Concentración de Am y Pu con CaF₂. Cromatografía de extracción con resinas UTEVA y TRU. En UTEVA permanecen las interferencias. En TRU se eluye Am con HCl 4 M y Pu(IV) amonio-bioxalato 0.1 M.</p>	ICP-SF-MS, Espectrometría alfa y Centelleo en fase líquida	Am > 85 Pu: 81-94	²⁴¹ Am: 23 fg/g, ²⁴¹ Pu : 14 fg/g, ²³⁹ Pu: 15 fg/g y ²⁴⁰ Pu: 9.2 fg/g	[Varga, 2007]

Tabla 5 (Cont). Métodos de separación y medida de actínidos en diversos materiales.

Matriz	Método de preparación	Técnica de medida	Recuperación (%)	Actividad Mínima Detectable	Referencia
Orina y heces	<p>Disolución de la muestra:</p> <p>Orina: Mineralización ácida con HNO₃. Coprecipitación de actínidos con Ca.</p> <p>Heces: Calcinación y posterior tratamiento ácido.</p> <p>Separación</p> <p>Cromatografía aniónica (AG 1-X2) (CA) y cromatografía de extracción con resinas TRU.</p>	Espectrometría alfa	<p>Pu: 78 por CA y 68 por TRU.</p> <p>Am: 30-70 por CA y 60-90 por TRU</p>	<p>Orina:</p> <p>$\frac{CA}{^{238}Pu}$ (mBq): 0.16</p> <p>$\frac{^{239/240}Pu}{TRU}$ (mBq): 0.17</p> <p>Heces:</p> <p>$\frac{CA}{^{238}Pu}$ (mBq): 0.59</p> <p>$\frac{^{239/40}Pu}{TRU}$ (mBq): 0.44</p>	[Arginelli, 2008]
Agua y sedimentos de pantano	<p>Disolución de muestra</p> <p>Digestión ácida en microondas con HNO₃/HF a 175 °C o en vaso con HNO₃ y H₂O₂.</p> <p>Separación</p> <ul style="list-style-type: none"> • Coprecipitación con Fe(OH)₃ y NdF₃. • Cromatografía iónica: AG 1-X4. • Extracción líquido-líquido: TBP, TTA y TOA. • Cromatografía de extracción: resinas TRU y TEVA. <p>Mejores resultados obtenidos coprecipitación y cromatografía de intercambio iónico y medida por ICP-MS.</p>	Espectrometría alfa, ICP-MS y ICP-SFMS	Pu: 95-105	100 cps	[Greis, 2008]

Tabla 5 (Cont). Métodos de separación y medida de actínidos en diversos materiales.

Matriz	Método de preparación	Técnica de medida	Recuperación (%)	Actividad Mínima Detectable	Referencia
Muestras de suelos contaminadas	Disolución Calcinación y posterior tratamiento con HNO ₃ y HF en caliente. Separación Cromatografía iónica AG1x4.	Espectrometría alfa y gamma y Centelleo en fase líquida	Pu:>70 Am: se mide sin hacer separación mediante Espectrometría gamma	--	[Payne, 2008]
Muestra líquida	Separación Separación de Pu, Np y Am con TTA-xileno y TRPO ¹⁴ . Comparación de resultados con los 2 extractantes.	Espectrometría alfa y Centelleo en fase líquida	TTA Np: 0.2 Pu: 98.7 Am: <0.05 TRPO Np: 99.5 Pu: 1.1 Am: 99	--	[Feng, 2009]
Residuos radiactivos	Disolución Tratamiento con HNO ₃ y HF en caliente. Separación <ul style="list-style-type: none"> • Cromatografía de intercambio iónico Dowex (CI). Am y U eluidos con HNO₃ 8 M. Th con HCl 9 M y Pu con HCl/HF 0.36 M/0.01 M. • Resinas TRU: separación de U y Am. Elución de Am con HCl 4 M. 	Centelleo en fase líquida, Espectrometría alfa, TIMS/IDMS	Separación: Am: 75-79 con TRU+CI y 77-86 TRU Preparación: Pu: 65-96 electrodep. 87-99 microprecipit.	<u>TIMS</u> ^{239/240} Pu:0.034 ²⁴¹ Pu: 5.715 en Bq/g	[Lee, 2009]

¹⁴ Ver glosario de términos

Tabla 5 (Cont). Métodos de separación y medida de actínidos en diversos materiales.

Matriz	Método de preparación	Técnica de medida	Recuperación (%)	Actividad Mínima Detectable	Referencia
Sedimentos y aguas superficiales	<p>Disolución 4 g de muestra se tratan con HCl y HNO₃ conc. Pu y Am se coprecipitan con CaC₂O₄.</p> <p>Separación Con resinas UTEVA se separan Am(III) y Pu(III) del resto de impurezas con estado de oxidación IV y VI que permanecen en resina. En TRU Pu y Am se separan. Am se eluye con HCl 4 M y 9 M, mientras que el Pu (IV) permanece en resina. Se reduce Pu y se eluye con HCl 4 M. Am se purifica en resina TEVA.</p>	Espectrometría alfa	--	<p>Sedimentos: 0.16 Bq/m²</p> <p>Agua: 0.6 µBq/kg para 5000 min de recuento</p>	[Lusa, 2009]
Suelos y sedimentos	<p>Disolución Calcinación a 520°C. Fusión con borato de litio a 1100°C y posterior tratamiento con HNO₃.</p> <p>Separación En resinas TEVA. El Pu se eluye con HNO₃ 0.2 %/HF 0.2 %/Fe(II) 0.01 nM.</p>	ICP-MS	Pu y Np: 50-80	²³⁹ Pu: 0.002 Bq/kg ²⁴⁰ Pu: 0.008 Bq/kg ²⁴¹ Pu: 4 Bq/kg ²³⁷ Np: 0.03 mBq/kg	[Röllin, 2009]

Tabla 5 (Cont). Métodos de separación y medida de actínidos en diversos materiales.

Matriz	Método de preparación	Técnica de medida	Recuperación (%)	Actividad Mínima Detectable	Referencia
Suelos y sedimentos	<p>Disolución Fusión de hasta 0.5 g de muestra con LiBO₂, coprecipitación con CaF₂.</p> <p>Separación Separación de Am con resina TRU en medio HCl 4M. Pu se eluye con HCl 4 M/0.01 M TiCl₃. En medio HCl 1.5 M se eluye Th. U y Np que permanecen en la columna, se eluyen con HCl/HF 0.1 M/0.1 M.</p>	Espectrometría alfa	Am: 89 Pu: 75 Th: 83 U: 43	--	[Vajda, 2009]
Huesos	<p>Disolución Calcinación a 400 °C durante 6 h. Medida de ¹³⁷Cs y posterior calcinación a 600 °C. Tratamiento durante 2 días con HCl 6 M. Calentamiento. El sólido no disuelto se trata con HNO₃ con., H₂O₂ y HClO₄.</p> <p>Separación Preconcentración de actínidos con CaC₂O₄ y separación con resina iónica Dowex-1. Pu(IV) y Np se quedan retenidos, mientras que Am se eluye con HNO₃ 8 M. Th se eluye con HCl 12 M y Pu con HF/HCl 0.1/0.1 M. Am se purifica de trazas de Th con resina TEVA.</p>	Espectrometría alfa	Pu: 76 ± 9 Am: 58 ± 14	--	[Mietelski, 2011]

Tabla 5 (Cont). Métodos de separación y medida de actínidos en diversos materiales.

Matriz	Método de preparación	Técnica de medida	Recuperación (%)	Actividad Mínima Detectable	Referencia
Muestras ambientales (agua, suelos, vegetación y alga marina)	<p>Disolución Las muestras sólidas se tratan con HNO₃, HCl y HF. El sólido no disuelto se trata con HCl 6 M.</p> <p>Separación Preconcentración por coprecipitación con Ca₃(PO₄)₂. Separación de Th (IV) (HCl 9 M) y Pu (IV) (HCl 0.1 M) en resina TEVA acoplada con TRU. Am se eluye en TRU con HCl 4 M. U(VI) se eluye con bioxalato de amonio 0.1 M.</p>	ICP-MS	Th: 72 ± 7 Pu: 53 ± 3 Am: 78 ± 6 U: 72 ± 6	0.075 Bq/kg en muestras sólidas (5g sedimentos y 10g vegetación) 0.00004 Bq/L muestras líquidas (10 L de agua)	[Harrison, 2011]
Comida (manzana, comida bebé, calabacín)	<p>Disolución Calcinación a 700° y posterior tratamiento ácido con HNO₃/H₂O₂. Posterior fusión alcalina.</p> <p>Separación Separación de Pu/Np con resina TEVA, Pu+Am con TEVA+DGA, U con TEVA+TRU.</p>	Espectrometría alfa	Pu: 93.5-97.5 Am: 84.6-93.4 U: 77.9-88.9	0.2 mBq/g para 10g de muestra y 2h de recuento	[Maxwell, 2012]

Tabla 5 (Cont). Métodos de separación y medida de actínidos en diversos materiales.

Matriz	Método de preparación	Técnica de medida	Recuperación (%)	Actividad Mínima Detectable	Referencia
Muestras ambientales contaminadas tras el accidente de Fukushima Dai-ichi	<p>Disolución</p> <p>Las muestras se calcinan a 450 °C durante 12 h. El residuo se trata con HNO₃ y pequeñas cantidades de H₂O₂.</p> <p>Separación</p> <p>Pu es separado y purificado mediante cromatografía de intercambio aniónico (Dowex 1-X8). Am y Cm son separados de los componentes de la matriz mediante coprecipitación con oxalato de calcio. Finalmente Am y Cm son purificados mediante cromatografía aniónica en medio nítrico/metanol.</p>	Espectrometría alfa e ICP-MS	--	--	[Yamamoto, 2014]
Suelos	<p>Disolución</p> <p>Tratamiento con agua regia durante 4 h.</p> <p>Separación</p> <p>La disolución del lixiviado es coprecipitada con Ca₃(PO₄)₂ y posterior disolución con HNO₃ 3M. Se fija el estado de oxidación de Pu a Pu(IV) y la disolución se pasa a través de una resina TEVA y otra TRU conectadas en serie. Pu es separado en TEVA y Am en TRU.</p>	Espectrometría alfa y gamma.	> 95	--	[Johansen, 2014]

1.7 TIPOS DE EXTRACTANTES

Los extractantes empleados en esta Memoria se pueden clasificar en tres grupos:

- Extractantes ácidos.
- Extractantes neutros.
- Extractantes básicos.

A continuación se describen cada uno de ellos.

1.7.1 Extractantes ácidos

Pertenecen a este grupo las betadicetonas, como el tenoiltrifluoroacetona (TTA) y los extractantes con un grupo fosfórico, como el ácido di-(2-etilhexil)fosfórico (HDEHP). Existen numerosos trabajos en la bibliografía que utilizan estos compuestos para la separación y extracción de actínidos.

El TTA, como otras dicetonas, coexiste en la forma ceto, enol y enoles ionizados. Las constantes de estos equilibrios dependen del tipo de disolvente empleado. Se utiliza para extraer actínidos en estado de oxidación III, IV, V y VI de una fase acuosa a una fase orgánica.

El Pu(IV) puede ser extraído con 0.5 M de TTA en xileno, de una disolución 0.5-1.5 M de ácido nítrico, con un rendimiento del 99 ± 3 % [Moore, 1957]. La extracción de Pu(IV) con TTA, en las condiciones anteriormente citadas, es muy selectiva entre los estados de oxidación del elemento y los demás elementos químicos [Pérez-Bustamante, 1969].

Cuando se utiliza la disolución comercial ALPHAEXTM, que contiene HDEHP como extractante, se obtiene un bajo rendimiento de extracción en concentraciones de clorhídrico superiores a 0.1 M. Por el contrario, los resultados obtenidos en medio nítrico y sulfúrico son mejores, obteniéndose una extracción de Pu(IV) casi cuantitativa ($R = 98 \pm 1$ %) de una disolución de 0.5-5 M en medio nítrico [Aupiais, 1997].

1.7.2 Extractantes neutros

Pertenecen a este grupo el óxido de octil(fenil)-N,N-diisobutilcarbamoilmetilfosfina (CMPO), tri-butilfosfato (TBP), el óxido de tri-n-octilfosfina (TOPO), etc.

La molécula TBP sirve para extraer actínidos y lantánidos en estados de oxidación III, IV y VI, siendo, la selectividad de dicha extracción función del medio de separación y de la concentración, entre otros parámetros. En general, los compuestos organofosforados monofuncionales no forman complejos fuertes con los actínidos trivalentes.

El CMPO es un extractante organofosforado neutro bifuncional. Tiene la habilidad de extraer actínidos en estado de oxidación III, IV y VI. Junto con TBP en dodecano se utiliza para la extracción de elementos transuránicos de las disoluciones acuosas de nitratos o cloruros que se generan en las plantas de reprocesado o en las operaciones de purificación de plutonio, proceso conocido como TRUEX¹⁵. Las resinas comerciales TRU están compuestas por CMPO/TBP y actualmente el método de cromatográfica de extracción se emplea más que la extracción líquido/líquido. Según la bibliografía [Horwitz, 1993], los actínidos en estado de oxidación IV presentan una retención extremadamente alta en las columnas TRU (k' ¹⁶ comprendida entre 10^4 y 10^6), en concentraciones de HNO_3 superiores a 2 M. En cambio, los actínidos en estado de oxidación III, presentan una retención inferior, con una k' de 10^2 .

Cuando el medio de extracción es HCl, los resultados obtenidos en la retención de actínidos con estado de oxidación IV siguen siendo extremadamente altos, mientras que los de estado de oxidación III son débilmente retenidos en baja concentración de HCl. Esta retención tan diferente hace posible que se pueda separar Pu(IV) de Am(III).

En la **Figura 3** se muestran los valores de k' de varios iones en la resina TRU en función de la concentración de HCl.

¹⁵ Ver glosario de términos

¹⁶ Ver glosario de términos

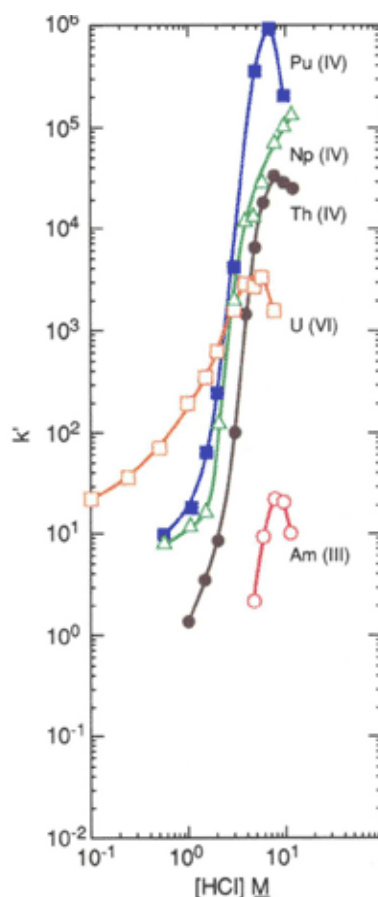


Figura 3. Retención de diferentes iones con la resina TRU a 23 °C [Horwitz, 1993].

El extractante TOPO se utiliza mucho para extraer metales, formando complejos muy estables con elementos en estados de oxidación elevados. Generalmente, actínidos tetra y hexavalentes se extraen en mayor proporción en disoluciones que contienen TOPO u otros compuestos organofosforados que las especies en estado de oxidación III. En una disolución TOPO 0.3 M en tolueno, el Pu(IV) puede ser extraído de una disolución de HNO₃ 0.5-4 M, presentando un coeficiente de distribución muy elevado ($D > 1000$). El Am puede ser extraído de una disolución de HNO₃ 0.1-0.6 M ($D > 10$ en HNO₃ 0.5 M), pero en medio nítrico más concentrado presenta unos coeficientes de distribución muy bajos ($D = 0.05$ en HNO₃ 4 M) [Dazhu, 1991].

1.7.3 Extractantes básicos

Se suelen utilizar tanto aminas primarias, secundarias, terciarias como cuaternarias. Generalmente se encuentran como sales de amonio debido a que el medio en el que van a extraer es un medio ácido débil. Las aminas utilizadas para la separación de Pu y Am en esta

memoria han sido la tri-n-octilamina (TOA), tridodecilamina (TLA) y Aliquat 336, que es una mezcla de aminas cuaternarias con cadenas de C₈ y C₁₀, predominando la cadena de C₈, en medio nítrico. Estos compuestos se suelen utilizar para extraer actínidos en estado de oxidación IV y VI. En general, los actínidos en estado de oxidación III no se retienen bien con este tipo de extractantes en disoluciones ácidas.

Existen en la literatura numerosos trabajos que separan Pu y U utilizando la molécula TOA [Abuzwida, 1987]. La separación de ambos actínidos depende de la acidez del medio, de la concentración del extractante, etc. La extracción de actínidos con TOA en medio nítrico tiene lugar según el siguiente orden: Pu(IV)>>Pu(VI)>U(VI)>Pu(III)>Am(III) [Keder, 1960]. El rendimiento de extracción del Pu(IV) en medio HNO₃ 3 M es del 84 ± 2 % con TOA al 10% en tolueno [Aupiais, 1997].

La extracción de Pu con TLA es muy selectiva en muestras que contienen U y Pu, ($K_d\text{Pu(IV)} = 311$ frente a $K_d\text{U(VI)} \approx 0.5$ [Singh, 1978]).

El compuesto Aliquat 336 forma parte de las resinas comerciales TEVA. Estas resinas presentan una selectividad muy alta para actínidos en estado de oxidación IV. Pu (IV), Np (IV) y Th (IV) presentan un máximo de extracción en medio nítrico de 2-4 M. En estas condiciones el U(VI) y Am (III) no son retenidos, pudiéndose utilizar dicha resina para separar los actínidos con estado de oxidación IV [Horwitz, 1995]. En la **Figura 4** se muestra los valores de K' de los actínidos y Tc a diferente concentración de HNO₃. Como se puede observar, la retención de Pu(IV) es muy superior a la de Am en cualquier rango de concentración.

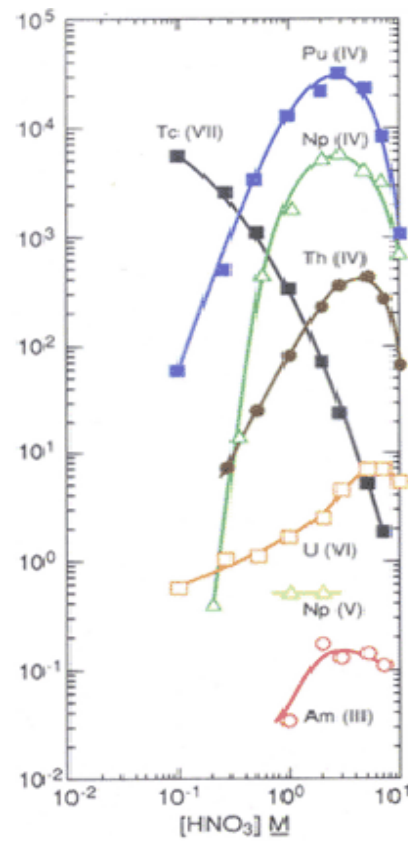


Figura 4. Retención de actínidos y Tc en la columna TEVA en función de la concentración de HNO_3 a 23 °C [Horwitz, 1995].

1.8 DESCRIPCIÓN DE LAS TÉCNICAS DE MEDIDA

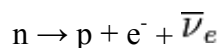
1.8.1 Desintegración radiactiva

Una desintegración es un proceso mediante el cual un núclido no estable se transforma en otros emitiendo partículas (α , β , γ) o fisionándose. Este proceso de transformación puede ser de origen natural o bien inducido artificialmente. Las sustancias que poseen esta propiedad se denominan radiactivas. La unidad de medida en el Sistema Internacional es el Bequerelio (Bq), que equivale a una desintegración por segundo.

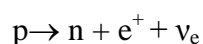
Las partículas **alfa** son núcleos de helio con dos cargas positivas. En general, estas partículas son emitidas por radioisótopos con un número atómico superior a 82. Debido a que estas partículas son muy pesadas, tienen dos protones y dos neutrones, tiene un bajo poder de penetración, menos de 10 cm en aire. Sin embargo, como tienen una alta carga, tienen una alta capacidad de ionización.

El rango de energía en el que aparecen normalmente este tipo de partículas es de 2.0-8.0 MeV, siendo 4.0 MeV la energía más común. La emisión de energía por una partícula alfa es discreta, detectando un pico estrecho cuando se mide por espectrometría alfa (resolución de 21 a 33 keV) o centelleo líquido (resolución de 250 a 300 keV).

Las partículas emitidas en la desintegración **beta**, tienen una unidad de carga, positiva o negativa. La emisión de partículas beta con carga negativa (electrones) se produce cuando un isótopo inestable tiene un exceso de neutrones con respecto a protones en su núcleo. Para conseguir un estado más estable, el neutrón se transforma en un protón, emitiéndose en el proceso un electrón (para conservar la carga neta) y un anti-neutrino electrónico.



La emisión de partículas beta con carga positiva (positrones) se produce cuando un isótopo inestable tiene un exceso de protones. En este tipo de desintegración un protón se transforma en un neutrón, un positrón y un neutrino, sin carga.



En la desintegración **gamma**, se emiten fotones de alta energía. Esta emisión de luz ocurre cuando un núcleo queda en un estado excitado tras la emisión de una partícula alfa o

beta (electrón o positrón). Este exceso de energía se emite en forma de radiación electromagnética, llamados rayos gamma, con masa y carga nula.

La radiación gamma es muy penetrante. En muchos casos pueden atravesar 5 cm de plomo. Otra característica es que tienen una energía discreta y esta depende del radionucleido.

A continuación se describen las técnicas de análisis empleadas para la medida de la actividad de los radionucleidos de estudio. Los resultados obtenidos por centelleo líquido bifásico, objeto de esta Memoria, serán comparados con los obtenidos por las demás técnicas.

1.8.2 Espectrometría alfa

La espectrometría alfa es una herramienta analítica muy útil para la determinación cualitativa y cuantitativa de elementos radiactivos pesados (superior a masa 106). Tiene la ventaja de ser muy sensible y específica para un gran número de radionucleidos, en cambio, tiene como inconvenientes, por un lado, que hay que realizar procesos de separación de los radionucleidos de interés de otros elementos estables y radiactivos de la matriz que interfieren en el análisis, debido al solapamiento de picos de emisión por su similitud en energías, siendo estos procesos generalmente largos, laboriosos y complejos. Por otro lado, la detección de partículas alfa implica la preparación de fuentes de espesor fino y homogéneo para evitar la autoabsorción de la energía de las partículas alfa por la muestra. Una fuente radiactiva espectrométrica consiste en un soporte de una sustancia sólida (metal, vidrio, plástico...) sobre una de cuyas caras perfectamente pulida, va depositado el elemento radiactivo de una forma adherente. Diferentes procedimientos pueden seguirse para obtener un depósito sobre un soporte adecuado: evaporación directa de una disolución sobre el soporte, evaporación de la disolución con una sustancia humectante y posterior calcinación, depósito electrolítico sobre soporte metálico o metalizado (electrodeposición), precipitación electrostática, autoelectrolisis, electro-pulverización, sublimación en vacío y adsorción de compuestos insolubles sobre soportes adecuados. De todos estos procedimientos, el más empleado porque da mejores resultados es, el de **electrodeposición** [Blanco, 1993]. En los últimos años, la técnica de micro-precipitación con tierras raras se ha ido aplicando en mayor medida debido a que es más simple y rápida que la electrodeposición [Lee, 2009].

1.8.2.1 Descripción del equipo de medida

Un espectrómetro alfa consta de los siguientes elementos:

- **Sistema de detección:** cámara de ionización o detector de semiconductor.
- **Electrónica asociada al sistema de detección:** preamplificador sensible a carga, amplificador de bajo nivel de ruido y analizador de impulsos multicanal.

a) Sistemas de detección

El principio general de todos los detectores de radiación nuclear es que la partícula ceda parte o toda su energía al medio del sistema de detección, produciendo directa o indirectamente su ionización, causando la emisión de una partícula cargada que es la que ioniza el medio del sistema detector. Cuando ésta penetra en la materia, pierde total o parcialmente su energía tras una serie de colisiones con los átomos que la forman, ionizándolos fundamentalmente. Si se aplica un campo eléctrico, los iones producidos pueden ser recolectados, proporcionando un impulso que será proporcional a la energía perdida por la partícula. Este es el fundamento de la cámara de ionización y, en ella, la materia atravesada por la partícula se encuentra en estado gaseoso.

En el caso de los detectores de semiconductor, la materia interaccionada por la partícula es un sólido semiconductor de silicio o germanio, en los que se han introducido impurezas (tipo p o n). Su polarización inversa crea una zona libre de portadores de carga o barrera perfectamente aislante que evita las corrientes que se crearían al trabajar a temperatura ambiente y enmascararían el impulso.

Existen cuatro tipos de detectores de semiconductor, que se diferencian esencialmente por su proceso de fabricación: detectores de unión difusa, de barrera de superficie, compensados con litio e implantados. Los detectores de silicio implantados son los que presentan más ventajas, teniendo una mayor resolución, mayor estabilidad frente a cambios de temperatura y una ventana mucho más delgada.

b) Electrónica asociada

Los impulsos generados en el detector pasan a un preamplificador sensible a carga que transforma los impulsos de carga en impulsos de voltaje. La altura de los impulsos de salida del preamplificador es proporcional a la cantidad de carga contenida en el impulso y decrece exponencialmente hacia cero para poder aceptar otra señal.

La salida del preamplificador va conectada a la entrada de un amplificador de bajo nivel de ruido. Este amplifica el impulso de voltaje y lo transforma con una forma gaussiana para que sea más fácilmente medible. Finalmente, los impulsos debidamente amplificados son enviados a un analizador multicanal que los clasifica en función de su amplitud en canales sucesivos de la memoria. Representando el número de impulsos acumulados en cada uno de los canales del analizador en función del número del canal correspondiente, se obtiene un histograma, que es lo que se conoce como espectro [Gascón, 1990].

1.8.2.2 Medida de partículas alfa

La identificación de los radionucleidos emisores alfa se realiza mediante el análisis de sus espectros característicos, correspondiéndole a cada canal un valor de energía, que identifica a cada emisor. Por este motivo, es necesario realizar una calibración del equipo en energía y eficiencia. Esto se realiza con fuentes radiactivas, en las que se conoce la energía del emisor y su actividad.

La altura del pulso (voltios) recogido por el detector es directamente proporcional a la energía de la partícula alfa incidente, que es a su vez característica del radionucleido emisor. La función de calibración en energías es, por tanto, una relación lineal energía-canal ($E=A+B \times n^{\circ} \text{ canal}$), cuya pendiente se expresa como el factor de ganancia en MeV/canal.

Se define la eficiencia como el cociente entre el número de partículas que llegan al detector provocando impulsos y el número de partículas emitidas por la fuente, es decir, es la relación existente entre los impulsos medidos (expresados como cuentas por unidad de tiempo (cps)) y las desintegraciones acaecidas (expresadas en desintegraciones por segundo, dps). La eficiencia depende de las geometrías del detector y de la fuente, así como de la distancia que los separa.

1.8.3 Espectrometría gamma

El método de análisis por espectrometría gamma consiste en la obtención de la distribución energética (espectro de energía) de las radiaciones gamma emitidas por una muestra. Es una técnica no destructiva de identificación y cuantificación.

Un mismo isótopo puede emitir rayos gamma de diferente energía y varios isótopos pueden tener emisiones que se solapan en energía, por lo que sólo el conjunto completo de los rayos gamma emitidos por un determinado radionucleido puede servir para identificarlo correctamente.

La espectrometría alfa y beta presentan el problema de que, debido al corto recorrido de los electrones y partículas alfa en la materia, la medida de los radionucleidos problema tiene que ir acompañada de un proceso de preparación de la muestra, aislamiento químico de los elementos y obtención de una fuente delgada, para evitar al máximo la autoabsorción en ella cuando se realice el recuento. Este último problema no se plantea cuando se realizan determinaciones por espectrometría gamma de radionucleidos de energías mayores de 100 keV, puesto que los fotones gamma son mucho más penetrantes que las partículas alfa y beta [Bolívar, 1995].

El equipo utilizado en la espectrometría gamma incluye un detector de radiación de energía sensible, electrónica para recopilar y procesar las señales producidas por el detector, como un clasificador de pulso y amplificadores asociados y los dispositivos de lectura de datos para generar, visualizar y almacenar el espectro.

Los tipos de detectores más utilizados en espectrometría de radiación gamma son los de materiales centelleadores de cristales iónicos inorgánicos, como el NaI(Tl), LaBr₃(Ce) y el CsI(Tl) y los de semiconductor, como los de Ge(Li), Si(Li) y HPGe (germanio ultrapuro). A continuación se describirán las principales características de estos detectores.

1.8.3.1 Centelleadores de cristales iónicos inorgánicos

Los cristales iónicos inorgánicos son materiales aislantes y sus electrones pueden ocupar únicamente niveles discretos de energía. En su estado estable, los electrones están unidos a los átomos en la estructura reticular del cristal, en la denominada banda de valencia.

Cuando los electrones adquieren suficiente energía, por ejemplo tras la interacción de las radiaciones ionizantes, pueden superar la energía del enlace del retículo y migrar en el interior del cristal, pasando a la banda de conducción. El paso de un electrón de la banda de valencia a la banda de conducción deja un déficit de carga negativa en la banda de valencia, que se denomina hueco. En los cristales puros, los electrones no pueden ocupar estados de energía entre la banda de valencia y la banda de conducción, por lo que a este espacio se le denomina banda prohibida y en el caso del NaI es, aproximadamente, de 8 eV. En estos cristales, el salto posterior de un electrón de la banda de conducción a la de valencia, con emisión de un fotón, es un proceso ineficiente, debido a que el fotón emitido estaría en la zona del ultravioleta del espectro, cuya detección es más difícil que en la zona de luz visible. Para lograr la emisión eficiente de luz en la zona visible del espectro, es necesaria la existencia de determinados estados energéticos intermedios entre la banda de valencia y la banda de conducción. Estos estados se logran con la incorporación de pequeñas cantidades de impurezas adecuadas, conocidas como activadores.

Las propiedades del material de centelleo requeridas para tener buenos detectores son la transparencia, la disponibilidad de tamaño grande, y gran potencia de luz proporcional a la energía de rayos gamma (factor de conversión lumínica). Relativamente pocos materiales tienen buenas propiedades para detectores. El mayor inconveniente de los cristales de centelleo es que tiene una resolución en energía muy pobre, de forma que los espectros de energía presentan picos relativamente anchos.

1.8.3.2 Detectores de semiconductor

Los materiales semiconductores están constituidos por estructuras cristalinas con un ancho de banda prohibida en el rango aproximado de 1-5 eV. Los materiales más utilizados en la espectrometría de radiación gamma son el Silicio y el Germanio, en los que los electrones forman parte de los enlaces covalentes que constituyen las fuerzas interatómicas dentro del cristal, con un ancho de banda prohibida igual a 1.12 eV en el Si y 0.74 eV en el Ge. Estos pequeños espesores de banda prohibida hacen que la energía mínima requerida para la formación de un par electrón-hueco sea considerablemente menor que la requerida en el NaI.

En los semiconductores puros, los pares electrón-hueco son originados por la excitación térmica (en ausencia de radiación ionizante), siendo el número de electrones en la

banda de conducción igual al número de huecos en la banda de valencia. Los semiconductores del tipo **n** se obtienen añadiendo impurezas que forman centros donantes de electrones, añadiendo átomos del grupo V de la Tabla Periódica, como el fósforo. En los semiconductores del tipo **p**, por el contrario, las impurezas que se añaden crean centros con afinidad de electrones, utilizando átomos del grupo III de la Tabla Periódica, como el boro.

Tanto en silicio como en germanio, el material más puro asequible suele ser de tipo **p**, debido a que en los mejores procesos de purificación del producto base, las impurezas remanentes (especialmente el boro) son aceptoras. Se requiere pues la incorporación de elementos donadores, como el litio, para alcanzar la compensación. Entre las ventajas de incorporar litio están que, por un lado se ioniza con facilidad y por otra que su tamaño iónico es muy pequeño, lo que le hace apto para formar con facilidad impurezas intersticiales en la red.

En los detectores de germanio, la concentración de litio requerida para compensar el material base, forma una disolución sólida sobresaturada de litio. Si el material compensado se mantiene a temperatura ambiente, la alta movilidad de los iones de litio hace que emigren de la zona compensada, capturando un electrón y precipitando como litio metálico en las vacantes de la red. Para evitar esta difusión y disminuir el ruido electrónico del detector, debe mantenerse continuamente a 77 K, lo que se consigue refrigerando el detector con nitrógeno líquido.

En los últimos años, los fabricantes han producido cristales de germanio hiperpuro (HPGe), eliminando esencialmente la necesidad del dopaje de litio y simplificando el funcionamiento del detector. Estos detectores de HPGe tienen una elevada pureza, 10^{10} átomos/cm³, equivalente a 1 ppb.

1.8.3.3 Calibración de los sistemas de detección

Para realizar análisis cualitativos y cuantitativos en los sistemas de medida de espectrometría gamma se precisa realizar dos tipos de calibraciones: Calibración del sistema de medida, que incluye el establecimiento de la relación energía canal, los factores de forma de las líneas espectrales (ancho de los picos frente a la energía) incluyendo la resolución del sistema (dE/E) y la calibración de la respuesta del sistema de detección para las condiciones

geométricas de medida establecidas (eficiencia vs energía), normalmente denominada calibración en eficiencias.

La cuantificación de un determinado radionucleido (actividad) se realiza integrando los picos (Σ_n = área neta del fotopico) para obtener la respuesta del sistema de medida y convirtiéndola en actividad (C) a través del término eficiencia del fotopico (ϵ =fracción de impulsos obtenidos procedentes de la absorción fotoeléctrica respecto al total de fotones gamma emitidos por la muestra). De esta manera, la concentración de actividad de un radionucleido C (expresada en Bq/unidad de masa o volumen) se calcula a partir de la siguiente expresión:

$$C = \frac{A}{P_{\gamma} \cdot \epsilon_{\gamma} \cdot m \cdot t}$$

donde:

A= área del fotopico descontado el fondo

P_{γ} = probabilidad de emisión para la desintegración analizada

ϵ_{γ} = eficiencia de detección para la desintegración analizada

m= masa o volumen de muestra contenida en la geometría analizada

t= tiempo de medida en segundos

De los radionucleidos analizados es esta Memoria, el único que se podría medir por espectrometría gamma de forma directa es el ^{241}Am (pico de 60 keV).

1.8.4 Características del Centelleo Líquido

1.8.4.1 Medida de la radiación

Los procesos α , β y γ producen radiaciones capaces de ionizar los átomos de un medio cuando lo atraviesan. Sin embargo, no todos los átomos irradiados se ionizan completamente por colisión con las partículas emitidas, sino que lo que se produce es la promoción de electrones a estados de mayor energía. Estos átomos vuelven al estado fundamental por emisión de radiación.

El fenómeno del centelleo se basa en la capacidad que tienen ciertos materiales de emitir luz cuando son atravesados por la radiación ionizante. A finales del siglo XIX ya se tenía constancia de este fenómeno, aunque el primero en utilizar esta luz para la detección de la radiación ionizante fue Rutherford, en 1910, en sus experimentos con partículas alfa. Estas experiencias se realizaron con sustancias centelleadoras que se encontraban en estado sólido (centelleo sólido), mientras que el centelleo en fase líquida tuvo su origen en los experimentos realizados en 1947 por Broser y Kallmann [Brooks, 1979] y en los realizados entre otros, por Reynolds y colaboradores en 1950 al observar la fluorescencia que producían ciertas soluciones orgánicas después de ser irradiadas [Ortega, 1994].

La técnica de centelleo líquido consiste en la transformación de la energía cinética de las partículas emitidas en luz, cuya intensidad es proporcional a la energía de dichas partículas. De esta manera se generan una serie de fotones que pueden ser detectados y medidos instrumentalmente mediante su conversión en impulsos eléctricos.

En este proceso, el elemento fundamental es la mezcla centelleadora, ya que es la encargada de absorber la radiación incidente y producir los fotones de luz.

Los componentes de dichas mezclas centelleadoras son los siguientes:

- **Disolvente:** Además de disolver la muestra, éste debe actuar como acumulador de la energía y transmitirla a moléculas fluorescentes en lugar de que ésta se disipe por otros mecanismos. El disolvente tiende a permanecer en un estado excitado por un largo periodo de tiempo, decayendo a su estado fundamental sin emitir luz. Generalmente se utilizan sustancias orgánicas aromáticas como 1,2,4-trimetilbenceno, fluorobenceno, tolueno y orto, meta o para-xileno.

- **Solutos:** Son sustancias que tienen propiedades fluorescentes y tienden a decaer rápidamente a su estado fundamental por emisión de luz, teniendo un alto rendimiento de fluorescencia. Se encuentran en una concentración de 0.3-1 % del volumen total de la disolución.

- **Soluto primario:** Absorbe directamente la energía del disolvente excitándose y al desexcitarse emite luz en el rango del ultravioleta. El reactivo más utilizado es el 2,5-difenil oxazol (PPO) el cual tiene un buen rendimiento de centelleo

en concentraciones moderadas, una solubilidad buena con el disolvente, bajo coste y no provoca reacción con la mayoría de los productos que se miden por centelleo líquido.

- **Soluto secundario:** Absorbe la energía emitida por el soluto primario y emite luz en el rango del espectro visible, donde la respuesta del tubo fotomultiplicador es más eficiente. El reactivo más utilizado es el 1,4-bis[2-(4-metil-5-feniloxazolil)]benceno (dimetil-POPOP).

En la **Figura 5** se muestran algunos de los centelleadores primarios y secundarios más utilizados para la fabricación de las disoluciones centelleadoras, así como la longitud de onda a la que emiten.

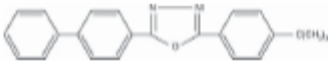



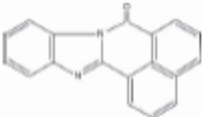


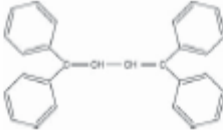
Centelleadores Primarios		
Centelleador	Estructura	Longitud onda emisión
Butyl PBD 2-[4-biphenyl]-5-[4-tert-butyl-phenyl]-1,3,4-oxadiazole)		363nm
Naphthalene		322nm
PPO 2,5-diphenyloxazole		357nm
p-Terphenyl		340nm
Centelleadores Secundarios		
BBQ (7H-benzimidazo[2,1-a]benz[de]isoquinoline-7-one)		477nm
Bis-MSB (1,4-bis[2-methylstyryl]-benzene)		420nm
POPOP (1,4-bis[5-phenyloxazol-2-yl]benzene)		410nm
TPB (1,1,4,4-tetraphenyl-1,3-butadiene)		455nm

Figura 5. Centelleadores más comunes usados en centelleo líquido [National Diagnostic, 2004].

Un analizador de centelleo líquido consta de uno o varios tubos fotomultiplicadores, entre los cuales se sitúa el vial de centelleo que contiene a la muestra, un circuito de coincidencia para eliminar impulsos aleatorios debido al ruido, un circuito suma y un ordenador que analiza la señal eléctrica y lo transforma en un espectro. En la **Figura 6** se muestra un esquema de un analizador de centelleo líquido.

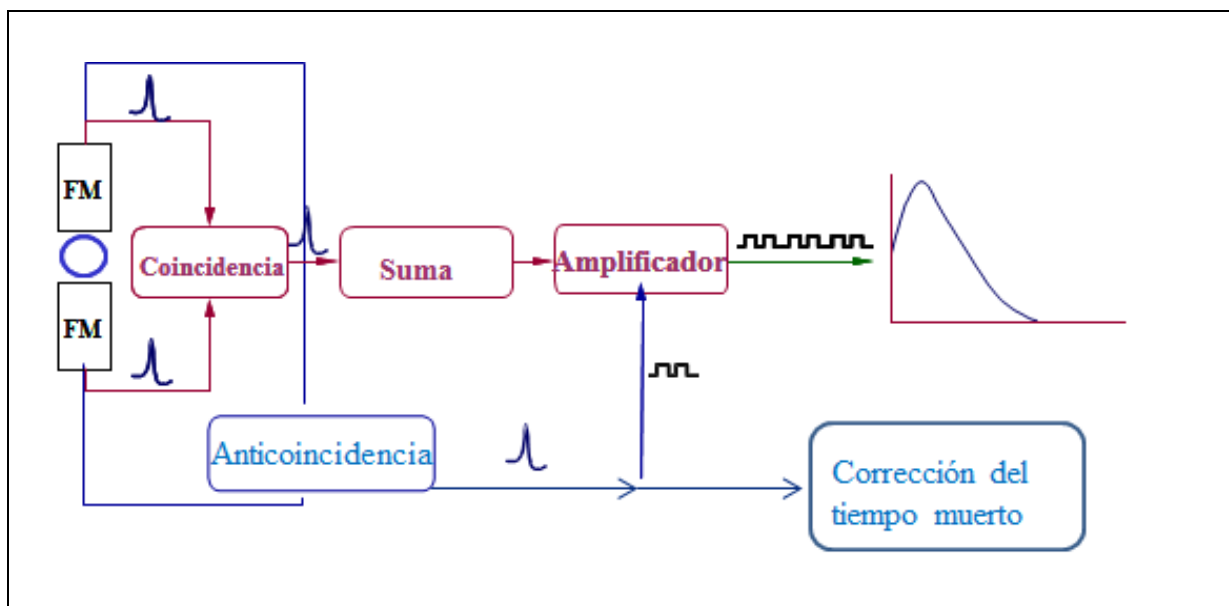


Figura 6. Esquema de un analizador de centelleo líquido.

El tubo fotomultiplicador es un cilindro constituido por dos electrodos, ánodo y cátodo. Este último está recubierto por un material que presenta un gran efecto de fotoemisividad (emite electrones cuando sobre él incide la luz). Además, entre el ánodo y el fotocátodo existe una estructura multiplicadora de electrones, formada por una serie de electrodos auxiliares, denominados dínodos, polarizados con tensiones progresivamente crecientes a medida que su situación es más próxima al ánodo. Su función es la de aumentar (multiplicar) el número de electrones que inicialmente fueron arrancados del fotocátodo. La señal, ya amplificada, será transformada mediante un convertidor analógico-digital (ADC) y finalmente será contabilizada.

1.8.4.2 Extinción

La extinción o atenuación de la señal luminosa, es uno de los parámetros que hay que tener en cuenta a la hora de realizar una medida por centelleo líquido. Se define como la pérdida de impulsos debido a las características de la muestra (precipitados, pH, moléculas extrañas, etc) o de la mezcla centelleadora. De esta manera, el espectro resultante (cuentas versus energía o canales) estará desplazado hacia la izquierda, es decir, hacia la región de bajas energías, debido a que la energía de la partícula que finalmente se transforma en luz es menor por efecto de la extinción. Como consecuencia, también se producirá una disminución en la eficiencia de recuento [Baillie, 1960].

La extinción puede dividirse en tres grupos: extinción química (impurezas), extinción física y extinción debida al color.

La **extinción química** ocurre cuando elementos electronegativos (ej. halógenos) atraen electrones para llenar su capa electrónica y por lo tanto, no se producen estados excitados ni emisión de luz. Algunos de los agentes extintores químicos más fuertes son los alquil bromuros, yoduros, nitratos, mercaptanos y cetonas [NCRP, 1978]. Es decir, se absorbe la energía de la partícula beta antes de que se convierta en luz.

La **extinción física** es debida a fenómenos como la precipitación (formación de coloides), adsorción, microcristalización, etc [Grau, 1994]. El radionucleido está físicamente separado de la disolución en la que el centelleador está disuelto. Los extintores físicos absorben la energía radiactiva antes de que puedan interaccionar con la mezcla centelleadora, reduciéndose el número de fotones que se genera por cada desintegración radiactiva.

La **extinción** debida al **color** es como consecuencia de la absorción de luz en el rango de la longitud de onda emitida por el centelleador. En este caso, no cambia el número de fotones emitidos, pero si lo hace el número de fotones que alcanza el tubo fotomultiplicador. Las muestras de color amarillo son las que tienen una extinción más significativa.

En los distintos tipos de extinción se produce una pérdida de impulsos y de parte de la energía de éstos, por lo que es necesario llevar a cabo un proceso de calibración que permita determinar la eficiencia de recuento del equipo. Para realizar dicha calibración, los equipos que se han utilizado para la realización de esta Memoria cuantifican el grado de extinción utilizando una fuente gamma externa (^{133}Ba). Dicha fuente genera un espectro Compton y

mediante un algoritmo que se aplica a la distribución energética, se corrigen las distorsiones del espectro debidas al efecto pared, variaciones de volumen y extinción por color, es decir, se obtiene la energía media de las zonas del espectro que no están afectadas por factores anómalos. A este valor de energía se le asigna un valor numérico arbitrario, denominado tSIE (**t**ransformed **S**pectral **I**ndex of the **E**xternal **S**tandard: índice espectral transformado de patrón externo) y que oscila entre 0 y 1000. Este término únicamente se utiliza en los equipos TriCarb. Otros parámetros que cuantifican el grado de extinción son SIS¹⁷ (**S**pectral **I**ndex of the **S**ample: índice espectral de la muestra), SQP(I) (**S**pectral **Q**uench **P**arameter of **I**sotope: parámetro de extinción espectral del isótopo), Número H[#] de Horrocks¹⁸ y SQP(E)¹⁹ (**S**pectral **Q**uench **P**arameter of the **E**xternal **S**tandard: parámetro de extinción espectral de un patrón externo).

El parámetro tSIE se calcula según la siguiente expresión:

$$tSIE = K \frac{\sum (ExFE_xCE)}{\sum CE}$$

donde

K es el factor de normalización

FE peso estadístico de cada canal

E canal del analizador multicanal

CE detecciones en el canal E

El valor máximo es asignado cuando la energía media obtenida coincide con el valor de energía tabulado para ¹³³Ba, es decir, cuando la muestra no presenta ninguna impureza. A medida que el grado de extinción de una muestra aumenta, los espectros se desplazan hacia zonas de menor energía, sufriendo además una pequeña deformación en altura y anchura. Conocida la eficiencia de recuento para cada muestra de calibración y su extinción, se establece una relación entre ambos parámetros, obteniéndose una curva de calibración para la extinción. Con los datos de eficiencia obtenidos en la calibración, una vez determinada la extinción de la muestra, se calcula la concentración radiactiva de una muestra problema.

¹⁷ Ver glosario de términos

¹⁸ Ver glosario de términos

¹⁹ Ver glosario de términos

Aunque la medida de emisores beta de baja energía es la principal aplicación de la técnica de centelleo líquido, también es muy común la medida de radionucleidos emisores alfa debido a que la eficiencia de recuento es aproximadamente del 100 %, incluso cuando la muestra presenta impurezas químicas que aumentan de forma importante la extinción (disminuye el valor del tSIE). Los espectros obtenidos por los radionucleidos emisores beta son espectros continuos hasta llegar a una energía máxima ($E_{\text{máx}}$), sin embargo los espectros obtenidos por los emisores alfa son espectros discretos y aparecen a 1/10 de la $E_{\text{máx}}$ de emisión, esto es debido a que parte de la energía no se convierte en luz y se “pierde” ionizando el medio. Debido a este fenómeno, un radionucleido que emite una partícula alfa de 5 MeV aparecerá a 500 keV [Kessler, 1989]. En las **Figuras 7 y 8** se muestran espectros de ^{241}Pu y ^{241}Am a diferentes niveles de extinción, indicándose además el valor de la eficiencia de recuento.

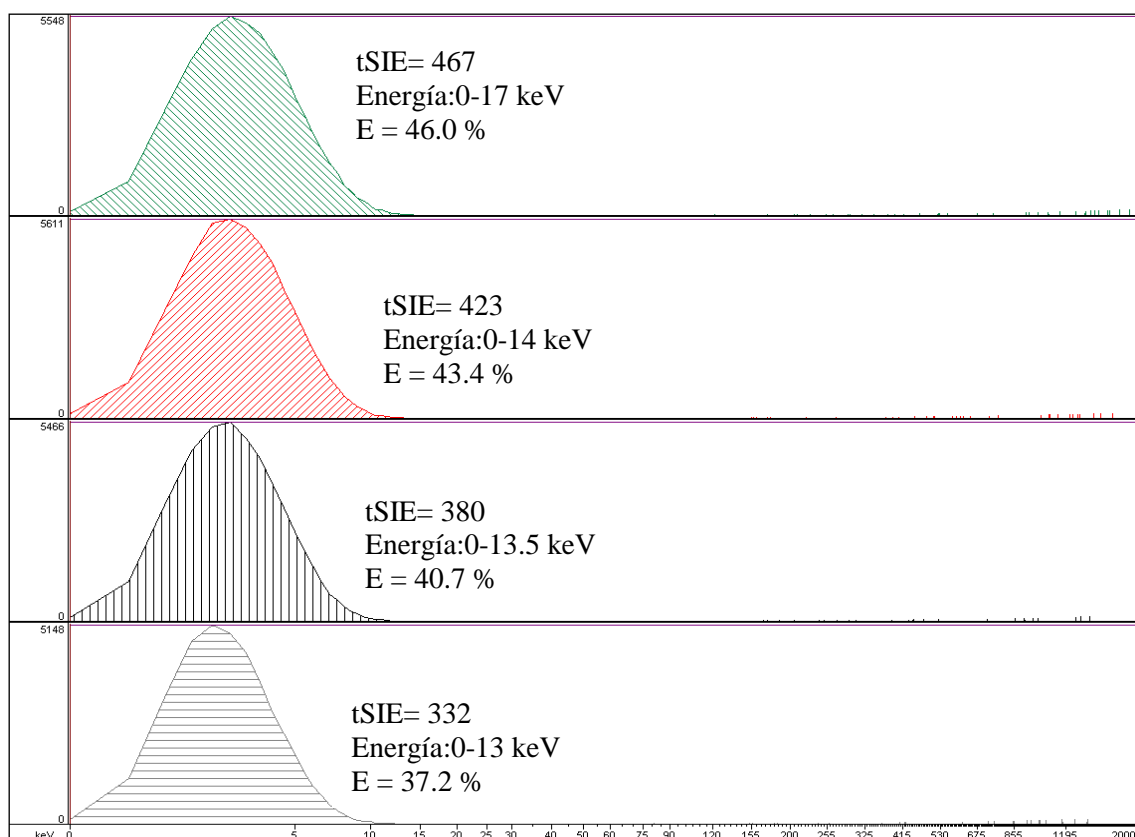


Figura 7. Espectros de ^{241}Pu con diferentes valores de tSIE.

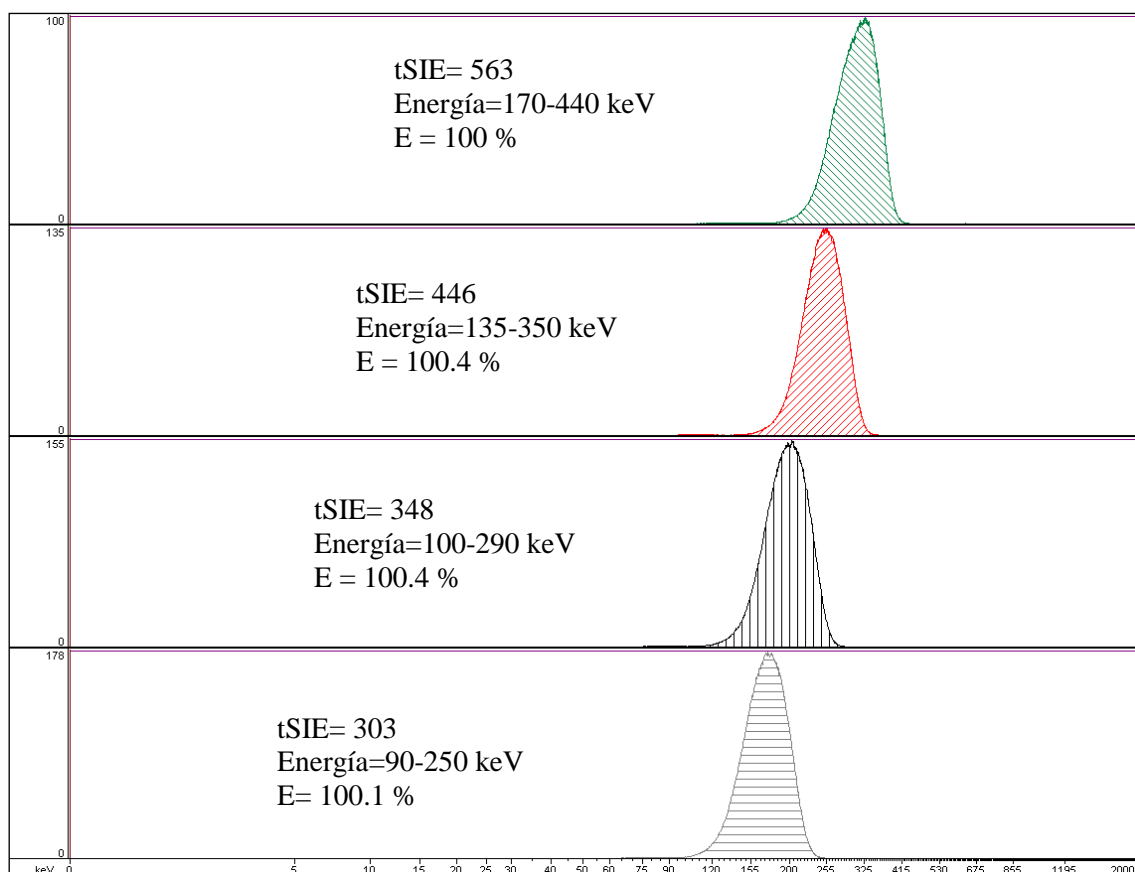


Figura 8. Espectros de ^{241}Am a diferentes valores de $t\text{SIE}$.

1.8.4.3 Fondo radiactivo

Al contrario que la extinción, los procesos de fondo contribuyen a aumentar la señal generada por una muestra problema. Cuando hablamos del “fondo”, nos referimos a los eventos que son contabilizados por el detector, pero que no provienen de la desintegración de la muestra de estudio. En medidas de muestras ambientales, donde la actividad del radionucleido a determinar suele ser muy baja, es muy importante controlar y conocer el fondo, ya que puede ser del mismo orden de magnitud que la propia muestra y debe ser minimizado al máximo [Mosqueda, 2010].

El fondo que se genera en un detector de centello líquido, puede tener su origen en la acción de algún tipo de radiación ionizante en si misma, no proveniente de radionucleidos objeto de nuestro estudio, o mediante su interacción con alguno de los componentes que rodean el sistema de detección. Entre estas radiaciones podemos citar la radiación cósmica, la radiactividad intrínseca de los materiales que conforman el sistema detector (viales, aunque sean con un bajo contenido en ^{40}K , el vidrio de los tubos fotomultiplicadores, etc), etc. La

suma de todas estas radiaciones provenientes del exterior y no propiamente de la muestra, constituyen la radiación de fondo.

Se habla de blanco cuando se hace el proceso, sin muestra, para controlar los reactivos y el material empleado. La señal que produce el blanco es siempre superior a la del fondo.

Para reducir el fondo, el equipo de centelleo líquido TriCarb 3110 TR (empleado en este trabajo) está constituido por un recubrimiento de plomo (blindaje pasivo), que engloba a los tubos fotomultiplicadores. Su función es la de reducir el fondo producido por los fotones gamma medioambientales asociados a los materiales que conforman el detector, además de reducir también el fondo debido a la radiación cósmica menos energética. Además presenta un discriminador de pulsos electrónico *Time-Resolved Liquid Scintillation Counting (TR-LSC)*, que actúa para discriminar los pulsos de fondo debidos a los rayos cósmicos de los pulsos alfa o beta.

En este sentido, el *TR-LSC* discrimina la componente de fondo no atenuable (*unquenchable*), de los eventos beta reales y del fondo atenuable (*quenchable*), basándose, en la duración del pulso, pero también, basándose en el número de señales o pulsos, “*afterpulses*”, que siguen al pulso rápido o inicial.

En la **Figura 9** se ha representado la forma habitual de un pulso de fondo *unquenchable* (parte superior) y un pulso beta (parte inferior) característicos. Puede observarse que el pulso de fondo tiene más pulsos posteriores asociados (*afterpulses*) característicos, que se prolongan en el tiempo [Roessler, 1991]. Estos *afterpulses* están provocados por eventos Cerenkov resultantes de la interacción de la radiación cósmica, u otras interacciones radiactivas, con el vial o las superficies de vidrio de los fotomultiplicadores. De esta manera, el *TR-LSC* está diseñado para evaluar cada evento por la presencia de estos *afterpulses* como un criterio para reducir el fondo. Cuando detecta una serie de *afterpulses*, el *TR-LSC* caracteriza los eventos como fondo y los rechaza.

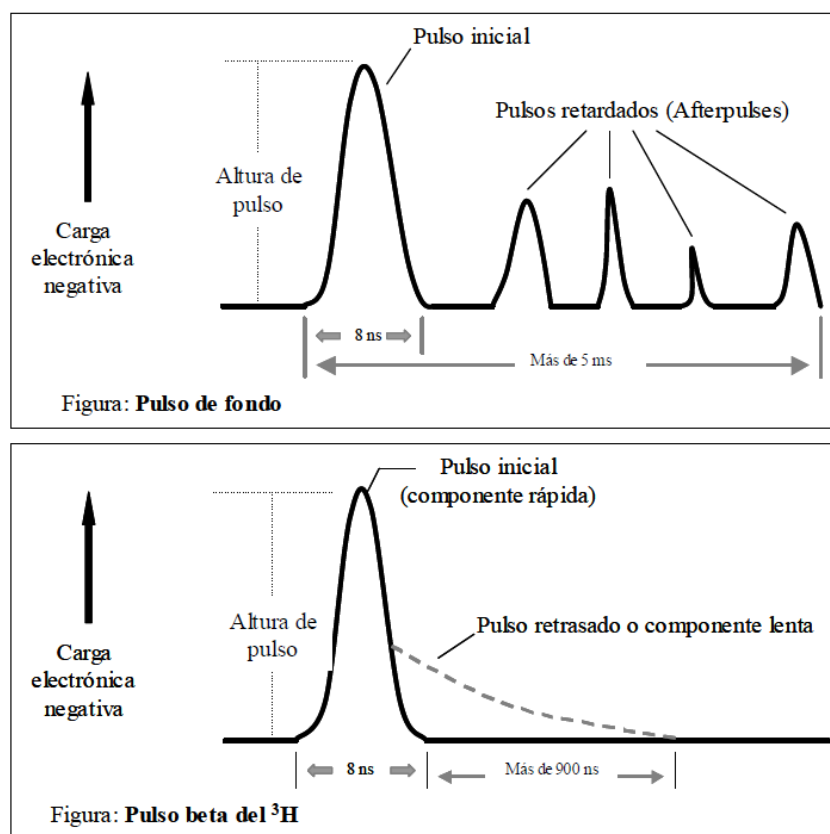


Figura 9. Diferencias entre un pulso de fondo no atenuable (unquencheable) y un pulso beta.

1.8.4.4 Centelleo líquido bifásico

El centelleo líquido bifásico consiste en la disolución de la muestra en dos mezclas centelleadoras inmiscibles que contienen extractantes específicos para determinados radionucleidos. Mediante esta técnica, cada radionucleido queda distribuido en una fase, con eficiencias centelleadoras y energías específicas y distintas. Debido a esto y a pesar de la baja resolución espectral de esta técnica para emisores alfa, picos que en centelleo líquido convencional aparecen solapados, es posible medirlos por centelleo líquido bifásico. De este modo, se puede discriminar entre radionucleidos que tienen energías próximas entre sí y que son irresolubles por centelleo líquido monofásico, y que por lo tanto sería necesario llevar a cabo un proceso de separación previo para determinar la actividad de cada uno.

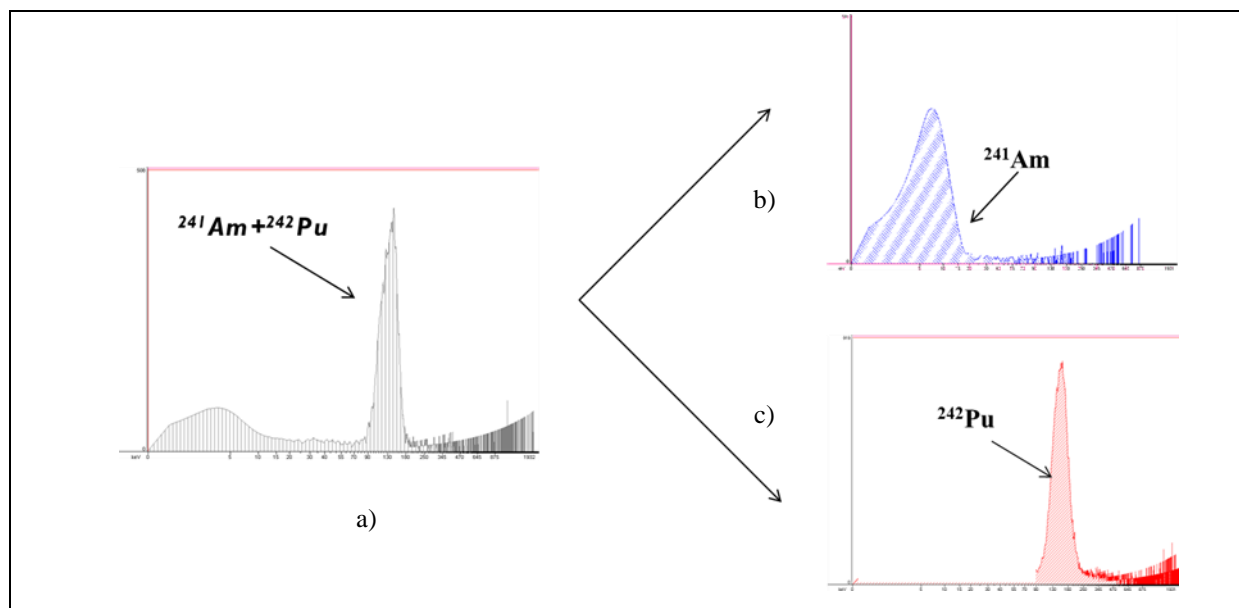


Figura 10. Proceso de separación espectral en centelleo líquido bifásico.

En la **Figura 10 a)** se observa una muestra trazada, que contiene ^{241}Am y ^{242}Pu , cuando ésta se mide por centelleo líquido en una sola fase, obteniéndose un solo pico, pues la diferencia en energía entre las dos emisiones más probables es de 580 keV (58 keV por centelleo líquido), y con esta técnica no se obtiene una resolución suficiente para determinar la actividad de cada radionucleido. En la **Figura 10 b)** y **c)** se observan los espectros que se obtienen en dos muestras trazadas con ^{241}Am y ^{242}Pu respectivamente, medidos por centelleo líquido bifásico. El ^{241}Am aparece en un rango de energía entre 0-10 keV y el ^{242}Pu entre 80-300 keV.

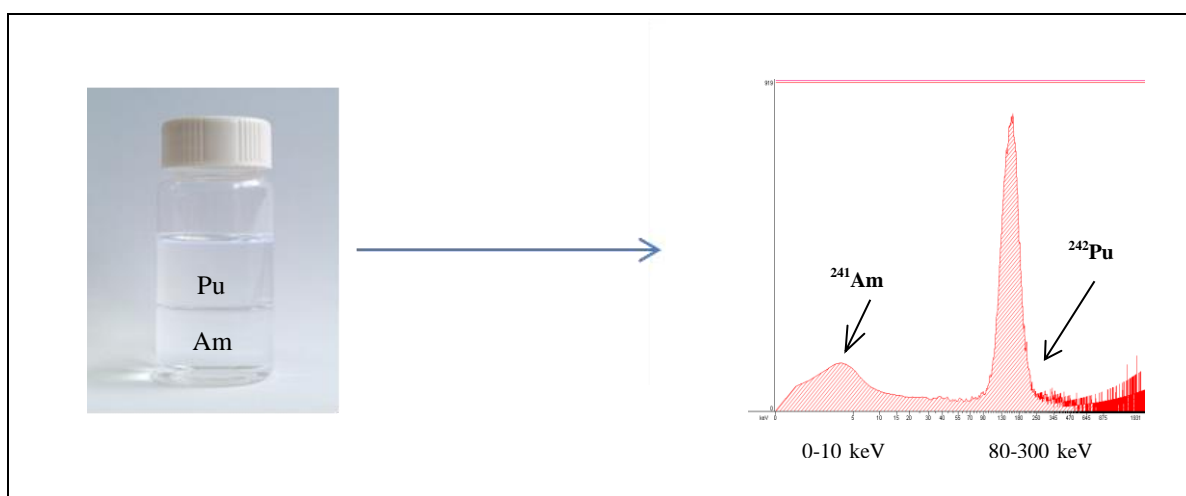


Figura 11. Espectro de una muestra que contiene Am y Pu medida por centelleo líquido bifásico.

La **Figura 11** corresponde al espectro obtenido en una muestra que contiene la mezcla de ^{241}Am y ^{242}Pu medida por centelleo líquido bifásico, obteniéndose dos picos bien separados en energía. De esta forma se puede determinar la actividad de cada radionucleido sin llevar a cabo ningún proceso de separación.

CAPÍTULO 2. PARTE EXPERIMENTAL

2.1 INSTRUMENTACIÓN

2.1.1 Equipo de centelleo líquido

Las medidas de actividad de las muestras se han realizado utilizando el espectrómetro de centello líquido Tri-Carb 3110 TR (**Figura 12**). La eficiencia del ^{241}Pu con dicho equipo es del 60 %, en modo normal, sin activar la opción de bajo fondo, mientras que la de los emisores alfa es del 100 %. El equipo dispone de una unidad de refrigeración para disminuir el ruido de fondo. El ruido electrónico se genera cuando, fundamentalmente por la acción de la temperatura, se desprenden electrones de la pared del fotocátodo, pudiendo provocar un impulso eléctrico que sería contabilizado como un impulso alfa o beta. Utilizando un sistema de refrigeración se puede disminuir parte de este efecto. El fondo obtenido en la zona de emisión del ^{241}Pu es de 17.3 CPM²⁰ y 2-3 CPM en la zona de emisión alfa.

El equipo cuenta con la opción de discriminación alfa/beta, siendo capaz de distinguir entre impulsos debido a la desintegración beta de los obtenidos por desintegración alfa. Las partículas alfa producen impulsos de luz en la disolución centelleadora de una duración mayor que los impulsos beta.



Figura 12. Espectrómetro de centelleo líquido Tri-Carb 3110 TR.

²⁰ Ver glosario de términos

2.1.2 Horno microondas

Las muestras fueron disueltas en un sistema microondas de marca Milestone Ethos Plus con control de temperatura y con rotor segmentado de alta presión HPR-1000/10. Las digestiones se realizaron en un sistema de vasos de Teflón (TFM)²¹ cerrados.

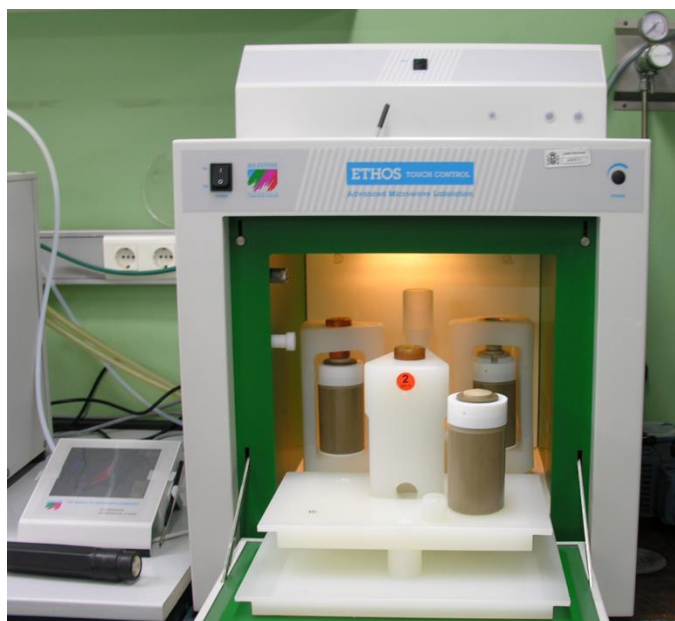


Figura 13. Horno microondas con control de temperatura.

2.1.3 Otros equipos

- Centrífuga para tubos de 50 mL de capacidad “Selecta: Mixtasel”.
- Balanza de precisión ($d=0.01$ mg) “Sartorius”.
- Agitador-vibrador “Vibromatic Selecta”.
- Placas calefactoras “Bunsen”.
- Lámparas de infrarrojo.

²¹ Ver glosario de términos

- Sistema de espectrometría gamma de alta resolución, con detector de HPGe marca Canberra del 20 % de eficiencia relativa, cadena electrónica DSA1000 de Canberra y analizador de espectros Genie2000.



Figura 14. Sistema de espectrometría gamma Canberra y detector de Germanio.

- Sistema de espectrometría alfa “Canberra” formado por un detector de Silicio implantado de 450 mm² de superficie activa y resolución nominal de 17 keV, ADC, analizador multicanal, bomba de alto vacío y periféricos.

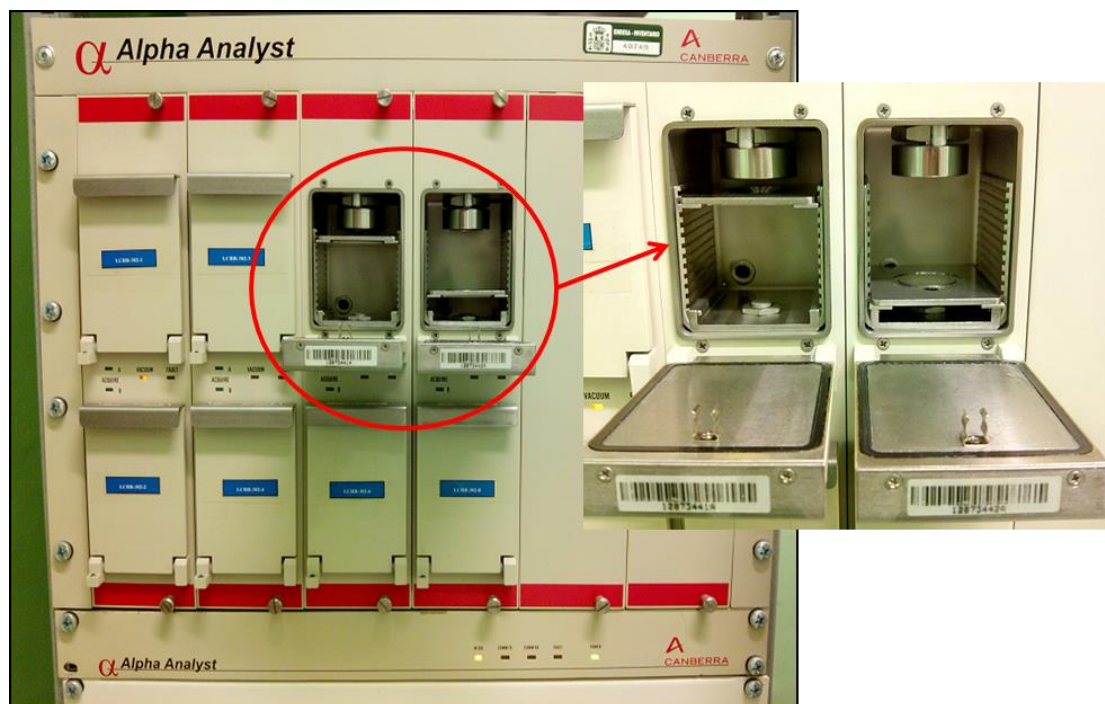


Figura 15. Sistema de espectrometría alfa Canberra

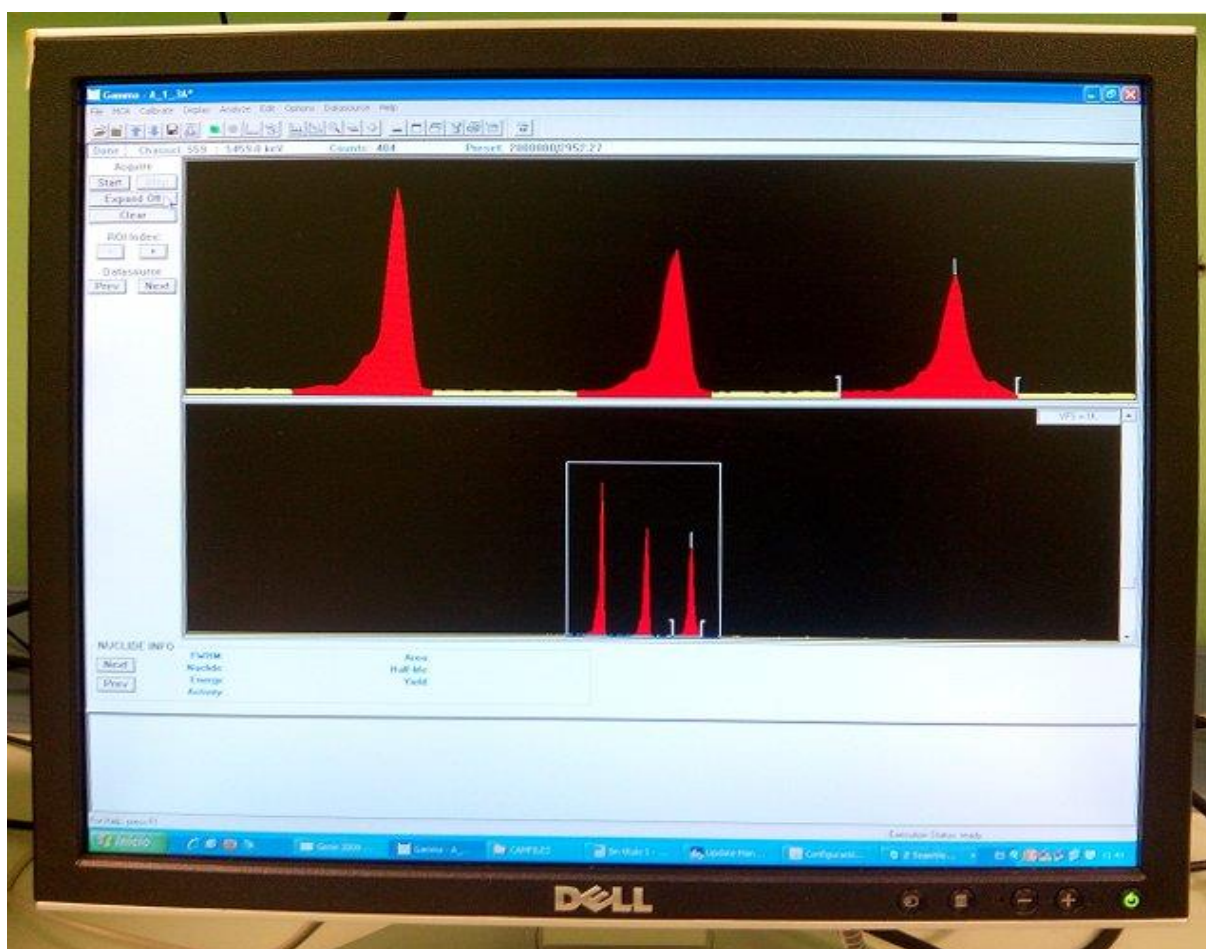


Figura 16. Programa analizador de espectros.

2.2 REACTIVOS

2.2.1 Reactivos para la preparación de muestras

- Ácido clorhídrico (Panreac 37 %).
- Ácido nítrico (Panreac 70 %).
- Ácido fluorhídrico (Panreac 48 %).
- Ácido perclórico (Fluka 70 %).
- Peróxido de hidrógeno (Panreac 33-35 % p/v).

2.2.2 Reactivos para la eliminación de interferencias

2.2.2.1 Precipitación de Nb_2O_5

- Ácido fluorhídrico (Panreac 48 %).
- Portador de Nb (V) de 20 mg/mL: disolver 14.5433 g de $NbCl_5$ en 75 mL de HF 1:1 y diluirlo a 250 mL con agua destilada.
- Disolución de portadores 5 mg/mL en cada catión. Para ello, se pesa y se disuelve en agua destilada, las siguientes cantidades, hasta un volumen de 200 mL: 2.42 g de $Sr(NO_3)_2$, 1.47 g de $CsNO_3$, 7.24 g de $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$, 2.53 g de $Ce(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$, 4.95 g de $Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$, 4.94 g de $Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ y 4.55 g de $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$.
- Ácido clorhídrico (Panreac 37 %).
- Ácido clorhídrico 4 M: diluir 332 mL de ácido clorhídrico 12 M a 1L con agua destilada.

2.2.2.2 Formación del complejo Nb-PAR

- NH_4OH 0.005 M: diluir 0.6 mL de amoníaco concentrado a 100 mL con agua destilada.

- Ácido acético 0.1 M: diluir 0.5 mL de ácido acético concentrado a 100 mL con agua destilada.
- Disolución tampón de pH = 5.8 de ácido acético/acetato amónico. Disolver 80 g de acetato amónico en 300 mL de agua destilada, adicionar 6.5 mL de ácido acético del 96 % y diluir a 1 L con agua destilada.
- Disolución de ácido etilen-diamino-tetraacético sal sódica ($\text{EDTAH}_2\text{Na}_2$) 0.1 M: disolver 3.7224 g de $\text{EDTAH}_2\text{Na}_2$ en 100 mL de agua destilada.
- Peróxido de hidrógeno (Panreac 33-35 % p/v).
- 4-(2-Piridilazo) resorcinol monosódico (PAR), 1.0 g/L. Disolver 0.1 g de reactivo PAR en 100 mL de agua destilada.

2.2.2.3 Coprecipitación con CaC_2O_4

- Ácido acético 4 M: diluir 238 mL de ácido acético 96 % a 1L con agua destilada.
- Ácido oxálico 0.5 M: disolver 45 g de ácido oxálico anhidro en 1L de agua destilada.
- CaCl_2 anhidro (para análisis, Merck).

2.2.2.4 Coprecipitación con BaSO_4

- Na_2SO_4 para análisis, Merck.
- K_2SO_4 para análisis, Merck.
- BaCl_2 , Sigma-Aldrich, 99.999%.
- Ácido sulfúrico 1:1: diluir 500 mL de ácido sulfúrico concentrado (96 %) a 1L con agua destilada.

2.2.2.5 Coprecipitación con $\text{Fe}(\text{OH})_3$

- Disolución de FeCl_3 de 10 mg/mL: disolver 2.9 g de FeCl_3 (calidad para análisis) en 100 mL de agua destilada.

- Amoníaco (Panreac, 30 %).

2.2.2.6 Extracción con DIPEX®

- Actinide Resin de Eichrom (extractante DIPEX) con un tamaño de partícula de 100-150 μm .
- Arena de mar lavada Panreac.
- Lana de vidrio.
- Disolución de ácido ascórbico 0.5 M: disolver 44.03 g de ácido ascórbico en agua destilada y diluir a 500 mL.
- Ácido clorhídrico 1 M: diluir 83 mL de ácido clorhídrico concentrado (12 M) hasta 1L de disolución con agua destilada.
- Ácido clorhídrico 2 M: diluir 166 mL de ácido clorhídrico concentrado (12 M) hasta 1L de disolución con agua destilada.
- Ácido nítrico 1 M: diluir 77 mL de ácido nítrico concentrado (13 M) hasta 1L con agua destilada.
- Ácido nítrico 2 M: diluir 154 mL de ácido nítrico concentrado (13 M) hasta 1L con agua destilada.
- Alcohol isopropílico (Panreac 99.9%).
- Ácido nítrico (Panreac 70%).
- Peróxido de hidrógeno Panreac 33-35% p/v.
- Cloruro de hidroxilamonio (Panreac, mín 99.5%).

2.2.2.7 Extracción de hierro

- HCl 8 M: diluir 664 mL de HCl concentrado (12 M) a 1 L con agua destilada.

- FeCl_3 de 10 mg/mL: disolver 2.9 g de FeCl_3 (calidad para análisis) en 100 mL de agua destilada.
- Diisopropiléter (p.a, Panreac).

2.2.3 Reactivos para ajustar el estado de oxidación de Pu

- Ácido clorhídrico 1 M: diluir 83 mL de ácido clorhídrico concentrado (12 M) a un volumen de 1 L con agua destilada.
- Ácido nítrico 8 M: diluir 615 mL de ácido nítrico concentrado (13 M) a 1L con agua destilada.
- Cloruro de hidroxilamonio (Panreac, mín 99.5 %).
- Nitrito sódico (Panreac, mín 99 %).

2.2.4 Reactivos para la preparación de mezclas centelleadoras extractantes

2.2.4.1 Mezcla extractante de Am

Para preparar la disolución extractante de Am se disuelven 60 g de 2,6-diisopropilnaftaleno (DIN), (Acros Organics, 99%), 4 g de PPO²² (grado centelleador, Acros Organics) y 0.4 g de POPOP²³ (grado centelleador, FLUKA) en 100 mL de metanol (99.8 %, Panreac), 20 mL de etilenglicol (mín 99.5 %, Fluka) hasta 1L con *p*-dioxano (99.5 %, Panreac).

2.2.4.2 Mezclas extractantes de Pu

a) Mezcla basada en TLA 0.3 M

Se prepara 1L de disolución a partir de 25 mL de TLA (pureza 85 %, Aldrich), 5 g de PPO, 0.05 g de POPOP en tolueno.

²² Ver glosario de términos

²³ Ver glosario de términos

b) Mezcla basada en CMPO 0.2 M

Se prepara 1L por disolución de 83 g de CMPO (pureza 97 %, Strem Chemicals), 5 g de PPO, 0.05 g de POPOP, en tolueno.

c) Mezcla basada en CMPO 0.2M + TBP 1.2 M

Dicha disolución se prepara disolviendo 83 g de CMPO (pureza 97 %, Strem Chemicals), 326 mL de tributilfosfato (TBP) (Prolabo), 5 g de PPO, 0.05 g de POPOP, en tolueno, hasta alcanzar 1 L de disolución.

d) Mezcla basada en Aliquat 336 0.3 M

Preparada por disolución de 137 mL de Aliquat 336 (Aldrich, purísimo), 5 g de PPO y 0.05 g de POPOP, en tolueno, hasta obtener 1 L de disolución.

e) Mezcla basada en TOA 0.6 M

Se disuelven 73 mL de TOA (mín 98 %, Fluka), 5 g de PPO y 0.05 g de POPOP en tolueno, hasta alcanzar 1 L de disolución.

f) Mezcla basada en HDEHP 0.3 M

Dicha disolución se prepara disolviendo 100 mL de HDEHP (purísimo, Merck), 5 g de PPO, 0.05 g de POPOP en tolueno, hasta alcanzar 1 L de disolución.

g) Mezcla basada en TOPO 0.3 M

Dicha disolución se prepara disolviendo 116 g de TOPO (pureza 99.9 %, Aldrich), 5 g de PPO, 0.05 g de POPOP en tolueno, hasta alcanzar 1L de disolución.

h) Mezcla basada en TTA 0.5 M

Preparada por pesada de 110 g de 1-(2-Tenoil)-3,3,3-trifluoroacetona (TTA) (MERCK, pureza 99 %), 5 g de PPO, 0.05 g de POPOP y disolución en xileno, hasta completar 1L de mezcla.

2.2.5 Disoluciones patrón

- Disolución patrón de ^{241}Am , con certificado de calibración, y con una actividad específica de $3.79 \cdot 10^2 \pm 9 \cdot 10^0$ Bq/mL a fecha de 30/04/2001. A partir de ésta se hacen diluciones para obtener una concentración de 1 Bq/mL.
- Disolución patrón de ^{242}Pu que contiene ^{241}Pu , con certificado de calibración, y con una actividad específica de $1.01 \cdot 10^3 \pm 2 \cdot 10^1$ Bq/g a fecha de 24/11/1997. A partir de ésta se hacen diluciones para obtener una concentración de 1 Bq/mL de ^{242}Pu y 0.5 Bq/mL de ^{241}Pu .
- Disolución patrón de ^{55}Fe , con certificado de calibración y con una actividad específica de $5.9 \cdot 10^3 \pm 3 \cdot 10^2$ Bq/mL a fecha de 01/06/1990.
- Disolución patrón de ^{60}Co , con certificado de calibración y con una actividad específica de $4.11 \cdot 10^3 \pm 8 \cdot 10^1$ Bq/mL a fecha 20/10/2005.
- Disolución patrón de ^{63}Ni con certificado de calibración, con una actividad específica de $2.3 \cdot 10^3 \pm 1 \cdot 10^2$ Bq/mL a fecha de 01/10/1990.
- Disolución de patrón de $^{90}\text{Sr}/^{90}\text{Y}$, con certificado de calibración. Actividad del patrón de $4.02 \cdot 10^2 \pm 5 \cdot 10^0$ Bq/mL a fecha de 30/06/1995.
- Disolución patrón de ^{129}I , con certificado de calibración y con una actividad específica de $2.2 \cdot 10^2 \pm 1 \cdot 10^1$ Bq/mL a fecha de 12/12/1991.
- Disolución patrón de ^{137}Cs , con certificado de calibración y una actividad específica de $2.58 \cdot 10^2 \pm 9 \cdot 10^0$ Bq/g a fecha de 17/06/1999.
- Disolución patrón gamma, con certificado de calibración y con una actividad específica, a fecha de 1/11/1994, de:

^{241}Am : $1.08 \cdot 10^3 \pm 2 \cdot 10^1$ Bq/g.	^{85}Sr : $3.92 \cdot 10^3 \pm 8 \cdot 10^1$ Bq/g.
^{109}Cd : $6.2 \cdot 10^2 \pm 2 \cdot 10^1$ Bq/g.	^{137}Cs : $2.40 \cdot 10^2 \pm 5 \cdot 10^1$ Bq/g.
^{57}Co : $5.7 \cdot 10^2 \pm 1 \cdot 10^1$ Bq/g.	^{88}Y : $6.0 \cdot 10^3 \pm 2 \cdot 10^2$ Bq/g.
^{139}Ce : $6.7 \cdot 10^2 \pm 1 \cdot 10^1$ Bq/g.	^{60}Co : $3.27 \cdot 10^3 \pm 2 \cdot 10^1$ Bq/g.
^{113}Sn : $2.03 \cdot 10^3 \pm 9 \cdot 10^1$ Bq/g.	

2.3. PROCEDIMIENTOS EXPERIMENTALES

2.3.1 Preparación de muestras mediante digestión ácida en microondas

Los procedimientos basados en la digestión ácida mediante un sistema microondas y utilizados para el tratamiento previo de las muestras se describen a continuación.

2.3.1.1 Muestras de suelos

Las muestras se someten a un proceso de digestión ácida con H_2O_2 , HCl y HNO_3 concentrados en microondas a 200 °C. El sólido no disuelto (sílice y posibles óxidos metálicos), se vuelve a tratar en el microondas con HF concentrado a 180 °C. El líquido resultante se lleva a sequedad y se vuelve a tratar con HClO_4 concentrado en caliente. Finalmente, la muestra se lleva a sequedad.

Los restos procedentes de la evaporación del líquido sobrenadante del primer tratamiento y del residuo sólido procedente de la evaporación de la muestra tratada con HF y HClO_4 , se disuelven con HCl y se diluye con la cantidad necesaria de agua destilada para obtener una disolución de concentración 4 M.

El procedimiento descrito para el proceso de disolución, se muestra en la **Figura 17**.

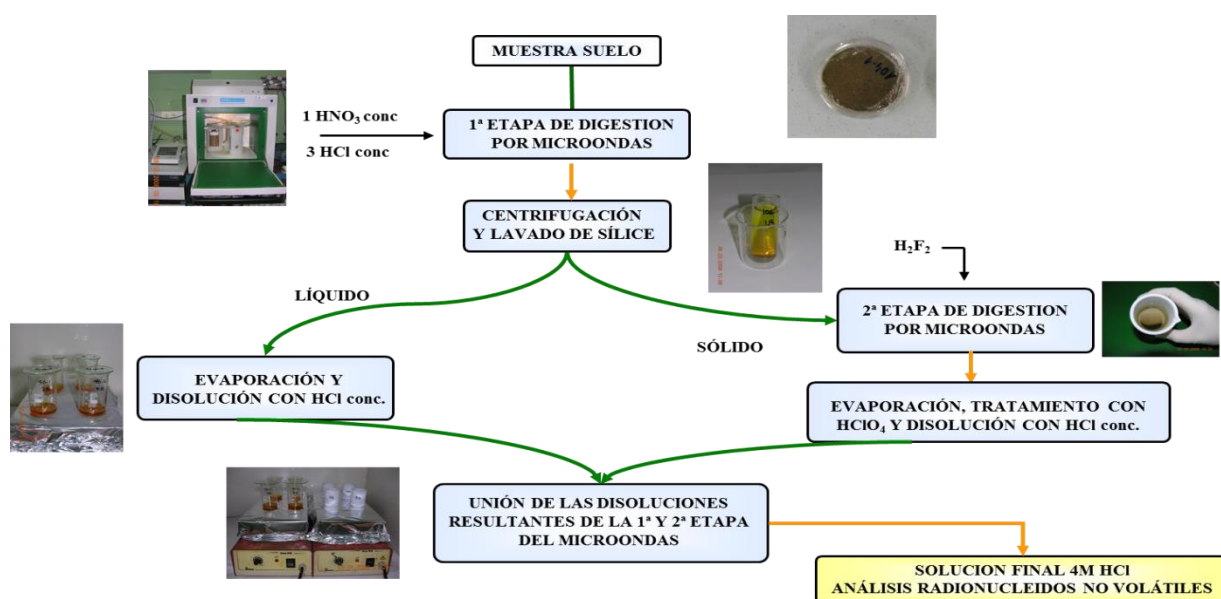


Figura 17. Esquema de los procedimientos de disolución de muestras de suelos.

2.3.1.2 Muestras de frotis

Las muestras se someten a un proceso de digestión ácida en microondas con HNO_3 5 M, HCl 0.6 M y H_2O_2 33-35 % p/v a 200 °C. La disolución obtenida se evapora a sequedad y el residuo sólido formado se disuelve con el volumen de HCl concentrado necesario para que la disolución final esté en concentración de HCl 4 M.

2.3.1.3 Muestras de resinas de intercambio iónico

Las muestras de resinas de intercambio iónico (catiónica, aniónica o mixtas) pueden ser de tipo grano o tipo polvo. Para llevar a cabo el proceso de disolución se toman como máximo 2.5 g de muestra húmeda y se introducen en un vaso del microondas con HNO_3 conc. y H_2O_2 33-35 % p/v. Se someten a un programa de temperatura hasta alcanzar 200 °C durante 10 minutos, temperatura que se mantiene constante durante 40 minutos más.

En algunas ocasiones, sobre todo si las muestras son resinas tipo polvo, es posible que tras realizar el tratamiento no se haya disuelto completamente la muestra, siendo necesario realizar un nuevo tratamiento ácido con 10 mL de HCl conc., 10 mL de HNO_3 conc. y 10 mL de HClO_4 conc. en placa calefactora hasta llegar a sequedad. El residuo sólido se disuelve con HCl conc. y agua destilada necesaria para que la concentración final sea de HCl 4 M.

2.3.2 Eliminación de interferencias

Una vez disueltas las muestras de tierras y frotis, tal y como se indica en el apartado 2.3.1, es necesario llevar a cabo un proceso de separación de otros posibles radionucleidos presentes, para evitar su interferencia en la determinación de Am y/o Cm y los diferentes isótopos alfa de Pu. Esta etapa se lleva a cabo mediante precipitación y extracción líquido-líquido. La metodología seguida para la eliminación de dichos interferentes ha sido la siguiente:

- 1) Eliminación de Nb por precipitación de Nb_2O_5 .
- 2) Concentración de actínidos por co-precipitación con CaC_2O_4 , BaSO_4 o $\text{Fe}(\text{OH})_3$ o por cromatografía de extracción con resinas DIPEX[®].
- 3) Eliminación de Fe por extracción con diisopropiléter.

A continuación se describen los distintos procedimientos ensayados:

2.3.2.1 Eliminación de Nb por precipitación de Nb₂O₅

a) Separación

1. Se toma una alícuota de muestra y se adiciona 1 mL de HF concentrado y 0.2 mL de mezcla de portadores que contiene Sr(NO₃)₂, CsNO₃, Fe(NO₃)₃·9H₂O, Ce(NO₃)₃·6H₂O, Ni(NO₃)₂·6H₂O, Co(NO₃)₂·6H₂O y Zn(NO₃)₂·6H₂O.
2. Se adicionan 2 mL de portador de Nb(V) de concentración 20 mg/mL y 10 mL de HCl concentrado.
3. Se lleva a sequedad.
4. Se adicionan 15 mL de HCl 4 M y se calienta en la placa durante 2 o 3 minutos. Se pasa el contenido del vaso a un tubo de centrifuga y se centrifuga a 4000 r.p.m durante 10 minutos.
5. Se decanta el líquido sobrenadante y se lava el precipitado con otros 15 mL de HCl 4 M. Se vuelve a centrifugar durante 10 minutos.
6. Se juntan las dos fracciones acuosas que contienen a los analitos de interés.
7. Se disuelve el precipitado que contiene el Nb y se prepara para su medida por espectrofotometría para poder determinar el rendimiento de separación/descontaminación.

b) Medida espectrofotométrica

1. Una alícuota de 1.0 mL de la disolución portadora de Nb(V) de concentración 20 mg/mL se adiciona a un matraz de 25 mL, se trata con 5 mL de HF 1:1 (v/v) y se enrasa con agua destilada. A continuación se reparte en frascos de 70 mL (o el adecuado) y se etiqueta como I-1.
2. Otra alícuota de 2.0 mL de la disolución portadora de Nb(V) de concentración 20 mg/mL se añade a un matraz de 25 mL. Tras adicionar 5 mL de HF 1:1 (v/v) y enrasar con agua destilada se trasvasa a frascos de 70 mL (o el adecuado) como I-2.

3. Se disuelve el precipitado de Nb_2O_5 obtenido en la separación con HF 1:1 (v/v) y calentando en baño de agua. Finalmente se dejar enfriar a temperatura ambiente y se trasvasa a diversos matraces aforados.
4. Una alícuota de la disolución final (punto 3) y de las disoluciones I-1 e I-2 se diluyen con agua destilada y se homogenizan.
5. A continuación se ajusta el pH de las disoluciones entre 5 y 6 con ácido acético 0.1 M o NH_4OH 0.005 M y se transfieren a matraces aforados.
6. Por último se añade disolución tampón ácido acético/acetato amónico de pH 5.8 y se agita, adicionando posteriormente $\text{EDTAH}_2\text{Na}_2$ 0.1M, H_2O_2 al 30 % y reactivo PAR de concentración 1.0 g/L.
7. Antes de proceder a la medida, las disoluciones anteriores se enrasan a 50 mL con agua destilada, dejándolo reaccionar durante una hora para el completo desarrollo del complejo coloreado.
8. La medida se lleva a cabo espectrofotométricamente a 536 nm. Se comparan las absorbancias de la muestra I-2 con la obtenida en la alícuota tomada de la muestra tras realizar el proceso de separación.

2.3.2.2 Concentración de actínidos mediante co-precipitación con CaC_2O_4

1. Una vez separado el Nb de la muestra, se ajusta el estado de oxidación del Pu a Pu(IV) con cloruro de hidroxilamina y NaNO_2 . Se disuelve con 10 mL de HCl 4 M y se adiciona 2 mL de ácido oxálico 0.5 M, 2 mL de ácido acético 4 M y 0.06 g de CaCl_2 .
2. Se adiciona NH_4OH concentrado hasta la aparición de un precipitado blanco.
3. Se centrifuga la disolución y se elimina el líquido sobrenadante.
4. Se lava el sólido con agua amoniacal y se vuelve a centrifugar. Se desecha el líquido sobrenadante.

5. Este proceso se repite las veces necesarias hasta conseguir una buena descontaminación. Para comprobar dicha descontaminación se mide una fracción de la muestra mediante centelleo líquido.

2.3.2.3 Concentración de actínidos mediante co-precipitación con BaSO_4

1. Se toman 10 mL de muestra y se adiciona 1 g de Na_2SO_4 , 1.5 g de K_2SO_4 y 20 mg de Ba(II) (disolución de BaCl_2).
2. Se adiciona cloruro de hidroxilamina para reducir el Pu a Pu(III). Posteriormente se adiciona NaNO_2 para oxidarlo hasta Pu(IV).
3. Se adiciona H_2SO_4 1:1 hasta la aparición de un precipitado blanco.
4. Se centrifuga la disolución, se decanta el líquido sobrenadante y se lava el precipitado con H_2SO_4 al 50 %.

2.3.2.4 Concentración de actínidos mediante co-precipitación con $\text{Fe}(\text{OH})_3$

1. Se toman 10 mL de muestra y se adicionan 10 mg de FeCl_3 (1 mL de una disolución de 10 mg/mL de FeCl_3).
2. Se adiciona cloruro de hidroxilamina para reducir completamente el Pu a Pu(III). Posteriormente se adiciona NaNO_2 para oxidarlo hasta Pu(IV).
3. Se adiciona NH_4OH concentrado hasta la aparición de un precipitado de color marrón, de una mezcla de los hidróxidos correspondientes.
4. Se centrifuga la disolución y se decanta el líquido sobrenadante. El precipitado se lava con agua amoniacal y se vuelve a centrifugar, eliminando de nuevo el líquido sobrenadante.

2.3.2.5 Concentración de actínidos mediante cromatografía de extracción con $\text{DIPEX}^{\text{®}}$

Para llevar a cabo la separación de actínidos de otros interferentes, se procedió al estudio de separación por cromatografía de extracción con $\text{DIPEX}^{\text{®}}$ analizando el

comportamiento de los diferentes radionucleidos en diferentes medios. Los procedimientos seguidos para la optimización del método fueron los siguientes:

a) Medio HCl 1 M

1. Se pesan 0.8 g de resina que se empaqueta en una columna de polietileno BioRad de 10 mL de capacidad y se acondiciona con HCl 1 M.
2. La muestra, en medio HCl 4M, se lleva a sequedad y se disuelve en 3 mL de HCl 1 M.
3. Se lava con 2 volúmenes de 10 mL de HCl 1 M.
4. Los radionucleidos de interés se eluyen con 15 mL de isopropanol.
5. La disolución se lleva a sequedad y se trata con HNO_3 conc. y H_2O_2 para destruir la molécula de DIPEX.

b) Medio HCl 1 M con agentes reductores

1. Se toman 0.8 g de resina y se empaqueta en las columnas de BioRad de 10 mL de capacidad.
2. Se toma un volumen conocido de la muestra y se lleva a sequedad. Se disuelve en HCl 1M y se adiciona 1 mL de portador de Fe ($10\mu\text{g/mL}$) y 3 g de ácido ascórbico.
3. Se acondiciona la columna con HCl 1M y se transfiere la muestra a la columna.
4. Se lava la columna con 2 volúmenes de 10 mL de HCl 1M y otros 2 volúmenes de 10 mL de una disolución de cloruro de hidroxilamonio (1g disuelto en 20 mL de agua) para eliminar el Mn.
5. Se vuelve a lavar con 20 mL de HCl 1 M.
6. Se eluye con 20 mL de isopropanol.

c) Medio HCl 2 M con agentes reductores

El procedimiento seguido en este medio ha sido el mismo que el seguido en el apartado b), cambiando el medio de lavado y el medio en el que se encuentra la muestra por HCl 2 M.

d) Medio HNO₃ 1 M con agentes reductores

El procedimiento seguido en este medio ha sido el mismo que el seguido en el apartado b), cambiando el medio de lavado y el medio en el que se encuentra la muestra por HNO₃ 1 M.

e) Medio HNO₃ 2 M con agentes reductores

El procedimiento seguido en este medio ha sido el mismo que el seguido en el apartado b), cambiando el medio de lavado y el medio en el que se encuentra la muestra por HNO₃ 2 M.

2.3.2.6 Eliminación de hierro por extracción con diisopropiléter

1. El sólido de CaC₂O₄, obtenido tras la concentración de actínidos, se disuelve con 10 mL de HCl 8 M.
2. Se adiciona 1 mL de portador de Fe(III) de concentración de 10 mg/mL.
3. En un embudo de decantación se pone en contacto un volumen igual de diisopropil éter con la disolución ácida. Se realizan 3 extracciones para asegurar la eliminación de hierro.

2.3.3 Ajuste del estado de oxidación para la determinación de Am y Pu por centelleo líquido bifásico

Para la determinación de Pu y Am, mediante las distintas mezclas centelleadoras objeto de estudio, se necesita que el Am se encuentre en su estado de oxidación III y el Pu en su estado de oxidación IV. En el caso en el que no se haya fijado anteriormente, la muestra tomada para el análisis se lleva a medio HCl 1 M y se le adiciona, en primer lugar, cloruro de

hidroxilamonio, de esta forma se ajusta el Pu a su estado de oxidación III. A continuación, y tras un proceso de evaporación y posterior adición de HNO_3 8 M, se oxida el Pu a Pu(IV) con NaNO_2 . El estado de oxidación del Am en estos medios es de III.

2.3.4 Preparación de las disoluciones bifásicas

Una vez ajustado el estado de oxidación del Pu, se disuelve la muestra con 3 mL de ácido nítrico o clorhídrico diluido. Se adiciona 10 mL de la disolución centelleadora que extraerá el Am (mezcla basada en *p*-dioxano) y posteriormente la mezcla centelleadora que contiene el extractante de Pu. Con cada extractante se estudió la proporción que era más idónea para su medida. Una vez preparadas las mezclas, estas se agitan durante 30 minutos y se centrifugan 5 minutos más a 3000 rpm, con el fin de separar las dos fases.

La composición óptima de cada disolución bifásica ha sido la siguiente:

- a) **TLA 0.3 M:** 3 mL de HNO_3 0.6 M, 10 mL de mezcla centelleadora extractante de Am y 3 mL de la mezcla centelleadora de TLA.
- b) **CMPO 0.2 M:** 3 mL de HCl 1 M, 10 mL de la mezcla centelleadora extractante de Am y 0.8 mL de la mezcla centelleadora de CMPO.
- c) **Aliquat 336 0.3 M:** 3 mL de HNO_3 0.6 M, 10 mL de la mezcla centelleadora extractante de Am y 2 mL de la mezcla centelleadora de Aliquat 336.
- d) **TOA 0.6 M:** 3 mL de HNO_3 0.6 M, 10 mL de la mezcla centelleadora extractante de Am y 3 mL de la mezcla centelleadora de TOA.
- e) **HDEHP 0.3 M:** 3 mL de HNO_3 0.6 M, 10 mL de la mezcla centelleadora extractante de Am y 3 mL de la mezcla centelleadora de HDEHP.

Con respecto a las disoluciones de TOPO y TTA no fue posible la determinación de los radionucleidos analizados. Con el compuesto TOPO, el Am se extraía en una gran proporción en la fase donde se mide el Pu, no siendo posible la determinación conjunta de ambos elementos. En el caso del extractante TTA, las disoluciones preparadas presentaban una extinción muy elevada, posiblemente debido a la estructura de la molécula, especialmente a la posición del oxígeno en la molécula [Dazhu, 1991].

2.3.5 Métodos empleados en la comparación de los resultados obtenidos mediante centelleo líquido bifásico y otras técnicas radiométricas

Para determinar la funcionalidad del método, además de la medida de actividad en muestras simuladas, se han comparado los resultados obtenidos en muestras reales mediante centelleo líquido bifásico con los resultados aportados mediante espectrometría alfa y gamma.

Para determinar la actividad de Am y Pu mediante espectrometría alfa, ha sido necesario realizar varios procesos de separación, siendo el procedimiento seguido en muestras de suelo contaminado y frotis el que se muestra a continuación ([Gascón, 2013, Gascón, 2014]):

A una alícuota de la muestra, se le adiciona trazador de ^{242}Pu y ^{243}Am , para determinar el rendimiento del proceso de separación, ajustando el estado de oxidación del Pu a Pu(IV). El Pu se separa mediante extracción líquido-líquido con HDEHP en n-heptano. En una segunda etapa, el Pu se reextrae de la fase orgánica con HI/HCl 0.1 M/10 M. Una alícuota de esta disolución final se toma para medir el ^{241}Pu mediante centelleo líquido, mientras que la otra se prepara una fuente²⁴ mediante electrodeposición para determinar los isótopos alfa del Pu.

Por otro lado, el Am, presente en la fase acuosa de la primera extracción, se purifica mediante cromatografía de intercambio iónico utilizando columnas Dowex 1x8. Una vez eluido dicho radionucleido con HCl/Metanol (1.5M/87 %), se prepara una fuente por electrodeposición y se mide conjuntamente con los isótopos del Cm, aplicándole a éste el mismo rendimiento de separación que al Am.

²⁴Ver glosario de términos

2.4 DETERMINACIÓN DE LA CONCENTRACIÓN RADIATIVA DE Am Y Pu

Una vez fijadas las distintas variables del proceso, las muestras deben ser preparadas para la medida de Am y Pu. A continuación se describen los procedimientos llevados a cabo para poder realizar la medida de ambos radionucleidos mediante centelleo líquido bifásico.

2.4.1 Determinación de Am

La determinación de Am se realiza mediante dos métodos de cálculo, a los que se les ha denominado **Método A** y **Método B**.

2.4.1.1 Método A

Para realizar los cálculos de la actividad de ^{241}Am , se determinan las eficiencias de recuento correspondientes al ^{241}Am y ^{241}Pu en la mezcla bifásica y las eficiencias del ^{241}Pu obtenidas mediante centelleo líquido convencional.

Para la obtención de las eficiencias en la mezcla bifásica es necesario realizar curvas de calibrado a partir de una serie de patrones de ^{241}Am y ^{241}Pu . Cada serie se prepara con una misma actividad conocida, pero con distinto grado de extinción. Para ello se aplican las siguientes etapas:

a) Preparación de los patrones

1. Se toma un volumen conocido de patrón y se deposita sobre viales de centelleo de vidrio de bajo contenido en ^{40}K .
2. Se llevan a sequedad y posteriormente se realiza el ajuste del estado de oxidación, tal y como se explicó en el apartado 2.3.3.
3. Se adicionan las disoluciones centelleadoras correspondientes. En el apartado 2.3.4 se muestra la composición de cada mezcla centelleadora óptima.

b) Medida de las muestras patrón

1. Esta medida se realiza para controlar que los patrones, a los que posteriormente se añade un extintor, están en las condiciones óptimas para obtener la curva de calibrado.

2. Se fija en el protocolo de trabajo correspondiente la región de energía para la medida de la actividad.
3. Se fija como tiempo de recuento 5 minutos.
4. Se lleva a cabo el recuento de las muestras patrón y con los resultados obtenidos se calcula σ_{n-1} (%).
5. Si la desviación de las medidas es superior al 5 % se eliminan las muestras dispares y se repite la preparación hasta conseguir esta condición.

c) Medida de patrones con extinción

1. Se añaden cantidades crecientes de la disolución procedente de una tierra sin contaminación radiactiva, que posee un color amarillento (agente extintor) a los patrones, de modo que la tasa de recuento obtenida decrezca de una forma escalonada. A uno de los viales no se le añade el agente extintor para que el valor del tSIE sea el más elevado.
2. Se fija como tiempo de recuento 120 minutos.
3. Se fija en el protocolo de trabajo la calibración en extinción con el parámetro tSIE.

d) Medida de eficiencia de recuento de ^{241}Pu mediante centelleo líquido convencional

La determinación de las eficiencias calculadas mediante centelleo líquido convencional se realiza de forma análoga a como se ha hecho en dos fases, pero sin realizar los procesos de óxido-reducción necesarios en el método descrito anteriormente. Para la preparación de los patrones se utiliza la disolución comercial Instagel Plus II (Packard).

2.4.1.2 Método B

Para la aplicación de este método es necesario preparar una curva de calibrado a partir de una serie de patrones de ^{242}Pu , siguiendo el mismo procedimiento descrito en 2.4.1.1 (apartados a, b y c).

2.4.2 Determinación de Pu

Para el cálculo de la actividad de Pu es necesario corregir los impulsos detectados en la zona de emisión característica, entre 70 y 200 keV, por las eficiencias de recuento. Dichas eficiencias se obtienen a partir de la curva de calibrado realizada, según se indica en el apartado 2.4.1.2.

CAPÍTULO 3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1. PREPARACIÓN DE MUESTRAS

Para llevar a cabo la determinación de los analitos objetos de estudio en esta Memoria, es necesario realizar un proceso de disolución de la muestra. El tratamiento que se ha aplicado ha dependido de la naturaleza de la misma, habiéndose estudiado de una forma sistemática todos los parámetros influyentes con el fin de lograr una disolución final a partir de la que se pueden aplicar los procedimientos radioquímicos específicos que nos permitan determinar la concentración radiactiva, tanto de Pu alfa como de Am.

En este trabajo, las muestras de suelo contaminado, frotis y resinas de intercambio iónico se disolvieron mediante un sistema de digestión ácida en un horno microondas con vaso cerrado. Como la radiación de microondas actúa a nivel molecular, incrementando la vibración de las moléculas, también se aceleran los procesos cinéticos de las reacciones moleculares. Los vasos utilizados son transparentes a las microondas y aguantan el uso de ácidos o bases fuertes a altas temperaturas, normalmente a las de ebullición de los disolventes, permitiéndose así una completa digestión de muestras. La temperatura máxima de trabajo oscila entre 180 y 220 °C, dependiendo del tipo de muestra.

Las principales ventajas del uso de un sistema microondas son que permiten una disolución completa de la matriz evitándose pérdidas de los elementos y que se reduce el tiempo del proceso debido a que se alcanzan temperaturas y presiones elevadas en un corto periodo de tiempo. El mayor inconveniente que tiene esta técnica es la poca cantidad de muestra que se puede disolver en un solo vaso. En las especificaciones técnicas del equipo, generalmente, aconsejan que la cantidad de muestra a disolver no sea superior a 0.1 g, dependiendo de la naturaleza de ésta, pero en nuestros laboratorios se ha llegado a disolver 2.5 g en un solo vaso de microondas, variando las proporciones de los reactivos adicionados.

3.1.1 Digestión ácida en microondas de muestras de suelos

Para la optimización del método descrito en el apartado 2.3.1.1 se han llevado a cabo una serie de ensayos en muestras de suelo de la misma composición que las muestras procedentes de la zona contaminada objeto de estudio, es decir, suelos de naturaleza silícea carbonatada, siendo SiO_2 , Al_2O_3 , CaO y $(\text{CO}_3)^{2-}$ sus principales componentes. La composición mineralógica de la zona de estudio es bastante simple, siendo los principales minerales el cuarzo (38.6%), calcita (30%) y dolomita (7%) [Aragón, 2002].

En todos los ensayos de puesta a punto, a las muestras de tierra “limpia” (sin contaminación radiactiva), se le añadió una cantidad conocida del patrón de calibración gamma que contiene ^{241}Am , ^{109}Cd , ^{57}Co , ^{139}Ce , ^{113}Sn , ^{85}Sr , ^{137}Cs , ^{88}Y y ^{60}Co , con el fin de comprobar las recuperaciones de los radionucleidos al final del proceso. Aunque la mezcla no contiene ningún isótopo de Pu, se asume que su rendimiento de recuperación es igual al obtenido con el Am, debido a la similitud de las propiedades físicas y químicas de estos elementos.

En los ensayos realizados se han estudiado los siguientes parámetros:

- Cantidad de muestra: se trata de determinar el peso máximo de muestra que se puede disolver.
- Reactivos y volumen añadido: se emplean distintas mezclas y en distintas proporciones de HNO_3 , HCl , HF , H_2O_2 , H_3BO_3 y H_3PO_4 .
- Temperatura de trabajo: entre 160 y 220 °C.
- Tiempo del proceso.

a) Ensayo 1

Este proceso se llevó a cabo empleando 0.5, 1, 1.5, 2, 2.5, 3 y 3.5 g de muestra. A estas cantidades de muestra se les añadió una cantidad conocida del patrón de calibración gamma mencionado anteriormente. Los reactivos que se utilizaron en el proceso y la rampa de temperatura empleada se detallan a continuación:

- 9 mL HCl conc. + 3 mL HNO_3 conc.
- 10 minutos para alcanzar 200 °C, a una velocidad de calentamiento de 18 °C/min.
- 15 minutos a una temperatura constante de 200 °C.

Las disoluciones obtenidas se filtraron y, tanto el líquido como el precipitado insoluble, se analizaron por espectrometría gamma.

Con este proceso, en ningún caso se obtiene una disolución total de la muestra. Dicho precipitado fue analizado en el laboratorio de la División de Fisión Nuclear del CIEMAT con

un equipo de difracción de rayos X (X'Pert-MPD de la marca Philips). Los resultados obtenidos indicaban una concentración mayoritaria de SiO₂, es decir, que el residuo remanente es una fracción de la sílice que compone la muestra.

Los resultados más representativos obtenidos se muestran en la **Tabla 6**. En todos los ensayos en los que se ha determinado el rendimiento de recuperación utilizando patrones se muestra una incertidumbre global, en el que el factor de cobertura es igual a 2, evaluada mediante la expresión:

$$U = \sqrt{V_C} \quad U = \sqrt{\left(\frac{U_{Ap}}{A_p}\right)^2 + \left(\frac{U_{Aenc}}{A_{enc}}\right)^2}$$

donde A_p es la actividad del patrón añadido y A_{enc} es la actividad analizada por espectrometría gamma en el líquido.

Tabla 6. Recuperación (R), en porcentaje, en el líquido tras el tratamiento de disolución en las condiciones de ensayo 1.

Radionucleido	A ± 2U (Bq) Patrón añadido	A ± 2U (Bq) Líquido	A ± 2U (Bq) Precipitado	R ± 2U (%)
²⁴¹ Am	189 ± 9	174 ± 9	--	92 ± 7
¹⁰⁹ Cd	560 ± 30	550 ± 30	--	99 ± 8
⁵⁷ Co	20.6 ± 0.8	19.5 ± 0.9	--	95 ± 6
¹³⁹ Ce	8.9 ± 0.4	8.2 ± 0.4	--	92 ± 6
¹¹³ Sn	39 ± 2	38 ± 2	--	95 ± 7
⁸⁵ Sr	5.9 ± 0.2	5.0 ± 0.4	--	84 ± 8
¹³⁷ Cs	280 ± 10	260 ± 10	1.87 ± 0.07	96 ± 6
⁶⁰ Co	250 ± 10	240 ± 10	0.16 ± 0.04	96 ± 7
⁸⁸ Y	330 ± 10	32 ± 2	--	96 ± 6

Aunque no se observa que en el precipitado remanente quede ^{241}Am (se le aplica el mismo rendimiento químico al Pu), se estudia un proceso de disolución total ya que existe la posibilidad de la presencia de óxidos de Pu y Am en las muestras reales [Millán, 1995] que pudieran formar parte del residuo sólido que permanece sin disolver.

b) Ensayo 2

Este proceso se llevó a cabo empleando 0.5, 1, 1.5, 2, 2.5, 3 y 3.5 g de muestra. A dichas muestras se les adicionó una cantidad conocida del patrón de calibración gamma mencionado anteriormente. Los reactivos que se utilizaron en el proceso y la rampa de temperatura empleada se detallan a continuación:

- 8 mL HNO_3 conc. + 5 mL HCl conc.+ 1.5 mL HF conc.
- 6 minutos para alcanzar 160°C , a una velocidad de calentamiento de $23^\circ\text{C}/\text{min}$.
- 4 minutos para alcanzar 210°C , a una velocidad de calentamiento de $12^\circ\text{C}/\text{min}$.
- 40 minutos a una temperatura constante de 210°C .

Con el fin de eliminar los posibles compuestos formados con el ión fluoruro, se somete al siguiente tratamiento:

- 1 mL HF + 5 mL H_3BO_3 5 %.
- 10 minutos para alcanzar 160°C , a una velocidad de calentamiento de $14^\circ\text{C}/\text{min}$.
- 15 minutos a una temperatura constante de 160°C .

Aunque este tratamiento no permitió disolver por completo el residuo, se consiguió reducir un 28 % en peso el obtenido en el ensayo 1. Las medidas realizadas mediante difracción de rayos X indicaron que el componente mayoritario de dicho sólido, igual que el obtenido en el ensayo 1 es, nuevamente, sílice.

Dado que el problema detectado en los dos ensayos anteriores es la solubilización de la sílice, se decidió seguir el procedimiento descrito en el manual del microondas [Ethos, 2000] para disolver muestras con un alto contenido en dicho compuesto. De esta forma, el resto de sílice obtenido en los dos procesos anteriores (su peso oscila entre 0.2 y

1.2 g) se volvió a añadir en los vasos del sistema microondas y se realizó el siguiente procedimiento:

- 5 mL de H_3PO_4 conc.+ 3 mL HCl conc.+ 5 mL HF conc.
- 5 minutos para alcanzar 220 °C, a una velocidad de calentamiento 40 °C/min.
- 20 minutos a una temperatura constante de 220 °C.

Terminada esta primera etapa, y una vez que la disolución se encuentra a temperatura ambiente, se añadió:

- 1 mL HF conc.+ 5 mL H_3BO_3 5 %.
- 10 minutos para alcanzar 160 °C, con una velocidad de calentamiento de 14 °C/min.
- 15 minutos a una temperatura constante de 160 °C.

El residuo de aspecto gelatinoso obtenido en el proceso, se filtró observando una disminución de aproximadamente un 50 % en peso del mismo, con respecto al ensayo 1. Dicho residuo no fue soluble en medio ácido. Los análisis realizados mediante difracción de rayos X, indicaron la presencia de CaAlF_5 y CaF_2 como componentes mayoritarios debido, probablemente, a que la cantidad de H_3BO_3 añadido no fue suficiente para formar BF_3 , volátil.

Con este proceso no se ha conseguido una disolución completa de la muestra con ninguna de las cantidades ensayadas. Los resultados más representativos del proceso se indican en la **Tabla 7**, observándose entre un 9 y un 85 % de recuperación para todos los radionucleidos ensayados. De hecho, el radionucleido de mayor interés en este estudio, ^{241}Am , solo se recupera en un 71 %, probablemente como consecuencia de la formación de compuestos fluorados de difícil solubilización, como se explica en el párrafo anterior.

Además, cabe destacar que, la adición de H_3PO_4 en la etapa de solubilización debe ser eliminado, ya que este compuesto presenta una gran resistencia a la evaporación y su presencia podría llegar a interferir en alguna etapa posterior en la etapa de separación.

Tabla 7. Recuperación (R), en porcentaje, en el líquido tras el tratamiento de disolución en las condiciones de ensayo 2.

Radionucleido	A \pm 2U (Bq) Patrón añadido	A \pm 2U (Bq) Líquido	A \pm 2U (Bq) Precipitado	R \pm 2U (%)
²⁴¹ Am	189 \pm 9	134 \pm 7	5.4 \pm 0.2	71 \pm 5
¹⁰⁹ Cd	560 \pm 30	410 \pm 20	-	74 \pm 6
⁵⁷ Co	20.6 \pm 0.8	15.6 \pm 0.8	-	76 \pm 5
¹³⁹ Ce	8.9 \pm 0.4	4.1 \pm 0.4	2.93 \pm 0.09	46 \pm 5
¹¹³ Sn	39 \pm 2	29 \pm 2	--	74 \pm 6
⁸⁵ Sr	5.9 \pm 0.2	3.6 \pm 0.5	--	62 \pm 9
¹³⁷ Cs	280 \pm 10	240 \pm 10	9.3 \pm 0.4	85 \pm 5
⁶⁰ Co	250 \pm 10	197 \pm 9	--	78 \pm 5
⁸⁸ Y	33 \pm 1	2.9 \pm 0.5	24 \pm 1	9 \pm 2

c) Ensayo 3

Este proceso se llevó a cabo para distintos pesos de muestra (0.5, 1, 1.5, 2, 2.5, 3 y 3.5 g). A estas cantidades se les añadió una cantidad conocida del patrón de calibración gamma y otra de patrón de ²⁴²Pu, para calcular con exactitud los factores de recuperación tanto del Am como del Pu.

El proceso consiste en la adición de los reactivos en el vaso microondas por etapas: primero se lleva a cabo la disolución en medio ácido (mezcla de ácido nítrico y clorhídrico) de la materia orgánica y de las sales minerales presentes en la muestra. La sílice, que se obtiene como residuo en esta primera etapa, una vez lavada, para evitar la presencia de cationes, se trata con ácido fluorhídrico en el microondas. El residuo obtenido en esta segunda etapa se disuelve completamente mediante el empleo de ácido perclórico en caliente sobre placa calefactora. Finalmente, las disoluciones obtenidas en ambas etapas se mezclan preparando una única disolución ácida.

El procedimiento seguido es el que se indica a continuación:

Se pasa la muestra de tierra a los vasos microondas con 12 mL HCl conc.+ 4 mL HNO₃ conc.+ 2 mL H₂O₂ y se aplica el siguiente programa de temperaturas:

- 10 minutos para alcanzar 200 °C, a una velocidad de calentamiento de 18 °C/min.
- 40 minutos a temperatura constante de 200 °C.

Una vez a temperatura ambiente, el contenido de los vasos se pasa a tubos con tapón de rosca y se centrifuga durante 5 minutos. El sobrenadante se traspasa a vasos altos de 150 mL para evitar pérdidas por salpicaduras, mientras que, el sólido se lava con agua destilada volviéndolo a centrifugar otros 5 minutos. El líquido de esta segunda separación se une con el obtenido anteriormente y se evapora a sequedad en placa calefactora. El residuo resultante se disuelve con 12 mL de HCl (Fracción I).

Por otro lado, el sólido que permanece en el tubo de centrífuga, se pasa de nuevo al vaso microondas, se añaden 20 mL de HF y se aplica el siguiente programa de temperaturas:

- 10 minutos para alcanzar 180 °C, a una velocidad de calentamiento de 16 °C/min.
- 40 minutos a temperatura constante de 180 °C.

El contenido del vaso microondas se pasa a vasos de teflón y se lleva a sequedad en placa calefactora. A continuación se añaden 8 mL de H₂O₂ en fracciones de 2 mL, 10 mL de HClO₄, se mezcla adecuadamente y se evapora hasta aproximadamente 3 mL. En este momento se vuelve a añadir otros 10 mL de HClO₄, evaporándolo de nuevo hasta un volumen final de 2-3 mL. Sobre este contenido se añaden 20 mL de HCl obteniendo una nueva fracción que se une a la Fracción I. La mezcla final de estas disoluciones se completa con agua destilada hasta conseguir una concentración final en HCl 4 M.

Con este proceso se consigue disolver la totalidad de la muestra (hasta **3 g** de suelo). Los resultados medios obtenidos en las distintas muestras patrón analizadas se indican en la **Tabla 8**, comprobándose que siguiendo el método descrito anteriormente se obtienen recuperaciones de Am y Pu superiores al 95 %.

Tabla 8. Recuperación (R), en porcentaje, obtenida con el patrón tras el tratamiento de disolución en las condiciones del ensayo 3.

Radionucleido	A ± 2U (Bq) Patrón añadido	A ± 2U (Bq) Líquido	R ± 2U (%)
²⁴¹ Am	96 ± 5	92 ± 5	96 ± 7
²⁴² Pu	198 ± 2	188 ± 4	95 ± 7
¹⁰⁹ Cd	260 ± 10	240 ± 10	91 ± 7
⁵⁷ Co	8.8 ± 0.4	8.0 ± 0.4	92 ± 6
¹³⁹ Ce	2.9 ± 0.1	2.4 ± 0.2	81 ± 6
¹¹³ Sn	11.1 ± 0.4	7.1 ± 0.5	64 ± 5
⁸⁵ Sr	10 ± 0.4	0.8 ± 0.3	83 ± 25
¹³⁷ Cs	142 ± 6	141 ± 6	99 ± 6
⁶⁰ Co	131 ± 5	122 ± 6	93 ± 6
⁸⁸ Y	10.4 ± 0.4	8.4 ± 0.7	81 ± 7

Los resultados obtenidos permiten concluir que la metodología seguida para la disolución de las muestras de suelo es adecuada para la determinación de Am y Pu, por lo que será el método utilizado para el tratamiento de las muestras analizadas.

3.1.2 Digestión ácida en microondas de muestras de frotis

Para la optimización del método descrito en el apartado 2.3.1.2 se han llevado a cabo una serie de ensayos en muestras de frotis realizados con un material absorbente a base de derivados de celulosa (algodón o papel de filtro).

En primer lugar, tomando como base el proceso indicado en las especificaciones técnicas del microondas [Ethos, 2000] y el empleado en los laboratorios de la Unidad de Residuos de Media y Baja Actividad del CIEMAT basado en tratamientos mediante digestión ácida convencional, se ensaya el método más adecuado para la solubilización de los frotis.

Para ello, todos los ensayos se realizan en muestras de papel filtro o de algodón con un peso nunca superior a 0.5 g y una rampa de temperatura de trabajo de:

- 5 minutos para alcanzar 180 °C, con una velocidad de calentamiento de 32 °C/min.
- 3 minutos para alcanzar 200 °C, con una velocidad de calentamiento de 7 °C/min.
- 10 minutos a una temperatura constante de 200 °C.

Fijadas estas condiciones, a continuación se estudian distintas mezclas de ácidos con diferentes concentraciones, siendo los resultados obtenidos los que se muestran en la **Tabla 9**.

Tabla 9. Procesos de digestión ácida en microondas de muestras de frotis con distintos ácidos y concentraciones.

Proceso	Concentración, M	Disolución
10 mL de H ₂ O		TRANSPARENTE
8 mL HNO ₃ conc.	4.8	
5 mL de HF	5.6	
2 mL H ₂ O ₂		
10 mL H ₂ O		TURBIA
7 mL HNO ₃ conc.	6	
2 mL H ₂ O ₂		
10 mL H ₂ O		TURBIA
7 mL HNO ₃ conc.	4.8	
3 mL HCl conc.	1.6	
2 mL H ₂ O ₂		
10 mL H ₂ O		TRANSPARENTE
7 mL HNO ₃ conc.	5.25	
1 mL HCl conc.	0.6	
2 mL H ₂ O ₂		
10 mL H ₂ O		TURBIA
3 mL HNO ₃ conc.	2.8	
1 mL HCl conc.	0.75	
2 mL H ₂ O ₂		

Las condiciones óptimas para la disolución de las muestras se obtienen en dos de los procesos ensayados, eligiéndose como situación de compromiso el que emplea en la disolución 10 mL de H₂O, 7 mL de HNO₃ concentrado (concentración final 5.25 M), 1 mL de HCl concentrado (concentración final 0.6 M) y 2 mL de H₂O₂. Esta elección se hace con el objeto de evitar el uso de HF, reactivo que puede interferir en alguna etapa del procedimiento posterior de separación del Pu y Am, debido a la posibilidad de formación de complejos fluorados que inhiben o disminuyen la eficiencia de la misma.

Una vez seleccionado el procedimiento de disolución de las muestras, se procede a confirmar que los radionucleidos de interés permanecen en el líquido obtenido. Para ello, se lleva a cabo el proceso en el material absorbente con el que se realizan los frotis, siendo impregnados por separado, en un caso con una cantidad conocida de patrón que contiene ²⁴¹Am, ⁶⁰Co y ¹³⁷Cs y en otro con ²⁴²Pu. Las disoluciones finales obtenidas se analizan por espectrometría gamma y por centelleo en fase líquida, obteniéndose los resultados que se indican en la **Tabla 10**.

Tabla 10. Recuperación (R), en porcentaje, tras la disolución de una muestra patrón de frotis mediante digestión ácida en microondas.

Radionucleido	A ± 2U (Bq) Patrón añadido	A ± 2U (Bq) Líquido	R ± 2U (%)
²⁴¹ Am	9.7 ± 0.5	9.7 ± 0.5	100 ± 5
²⁴² Pu	21.9 ± 0.2	22 ± 1	100 ± 4
⁶⁰ Co	5.8 ± 0.6	6 ± 1	100 ± 17
¹³⁷ Cs	12.9 ± 0.6	14 ± 2	108 ± 15

Los resultados muestran una recuperación final de los radionucleidos de interés del 100 %, por lo que en la disolución obtenida se realizan las distintas separaciones y/o determinaciones de los isótopos de Pu y Am.

3.1.3 Disolución de resinas de intercambio iónico

Para llevar a cabo la disolución de resinas de intercambio iónico procedentes de Centrales Nucleares, se ha seguido el método desarrollado en la Unidad de Residuos de Baja y Media Actividad del CIEMAT y que ha sido ampliamente contrastado con otros laboratorios, participando en ejercicios de intercomparación organizados dentro del 5º Programa Marco de la Comisión Europea (1998-2002) [Rodríguez, 2003].

Inicialmente, con el fin de optimizar el proceso, se tomaron como base las diferentes etapas descritas en las especificaciones del sistema microondas, siendo estas las que esquemáticamente se indican a continuación:

Peso de muestra: 2.5 g de resina húmeda inactiva (con 60 % de humedad).

Disoluciones empleadas: 8 mL de HNO₃ conc. y 2 mL de H₂O₂ al 30 % p/v.

Temperatura del proceso: 10 minutos para alcanzar 200°C, con una velocidad de calentamiento de 18 °C/min.

15 minutos a una temperatura constante de 200 °C.

Al aplicar dichas condiciones a una resina gastada de intercambio iónico procedente del circuito de refrigeración del reactor de una central nuclear, no se obtuvieron los resultados esperados debido a la presencia de elementos metálicos retenidos en la resina gastada y que no están presentes en las resinas inactivas. Esto hizo necesario aumentar los volúmenes de H₂O₂ y la duración del tratamiento. Las condiciones del ensayo en las que se consiguió una disolución total fueron las siguientes:

Peso de la muestra: 2.5 g de resina gastada (60 % de humedad).

Disoluciones empleadas: 8 mL de HNO₃ conc. y 12 mL de H₂O₂ al 30 % p/v.

Temperatura del proceso: 10 minutos para alcanzar 200 °C, con una velocidad de calentamiento de 18 °C/min.

40 minutos a una temperatura constante de 200 °C.

Si bien, este procedimiento permite la disolución total de las resinas gastadas, en algunas de ellas, sobre todo las de tipo polvo, que actúan como filtro, tras el tratamiento en microondas, suele aparecer un sólido. Para disolver este sólido se realiza un tratamiento ácido muy enérgico con 10 mL de HCl conc., 10 mL de HNO₃ conc. y 10 mL de HClO₄ conc. en placa calefactora hasta llegar a sequedad. El residuo se disuelve con HCl concentrado y se diluye con agua destilada hasta llegar a una concentración 4 M.

Para determinar los factores de recuperación de los radionucleidos presentes en este tipo de muestras, se adiciona a una resina inactiva un patrón de calibración que contiene ²⁴¹Am, ²⁴²Pu, ⁶⁰Co y ¹³⁷Cs. Los resultados obtenidos se muestran en la **Tabla 11**, donde se puede observar que la recuperación de los elementos ensayados es del 100 %.

Tabla 11. Factores de recuperación (R) obtenidos tras el tratamiento de disolución de resinas mediante tratamiento ácido.

Radionucleido	A ± 2U (Bq) Patrón añadido	A ± 2U (Bq) Líquido	R ± 2U (%)
²⁴¹ Am	9.7 ± 0.5	9.9 ± 0.7	102 ± 8
²⁴² Pu	21.9 ± 0.2	22 ± 1	100 ± 3
⁶⁰ Co	5.8 ± 0.6	6.0 ± 0.7	103 ± 6
¹³⁷ Cs	12.9 ± 0.6	13.8 ± 0.8	107 ± 2

3.1.4 Resumen de los métodos de disolución aplicados

Para llevar a cabo la determinación de la concentración radiactiva de Am y Pu en las muestras objeto de estudio fue necesario disponer de la muestra en estado líquido. Las muestras se han disuelto mediante un sistema microondas con control de temperatura, obteniéndose los rendimientos de recuperación con muestras trazadas. En el caso de las muestras de resinas y frotis, se consiguió una disolución total con un único tratamiento, obteniéndose una recuperación del 100% de los analitos de interés. Sin embargo, en las

muestras de suelo fueron necesarios llevar a cabo varias etapas de disolución, siendo la recuperación del 96 y 95 % para Am y Pu, respectivamente.

3.2 ELIMINACIÓN DE INTERFERENCIAS

Como ya se ha indicado, las muestras objeto de estudio en esta Memoria, son por un lado, muestras de suelo contaminado a consecuencia del accidente ocurrido en la localidad almeriense de Palomares y por otro lado, muestras procedentes de la operación o desmantelamiento de Centrales Nucleares, entre las que se encuentran los frotis y las resinas gastadas de intercambio iónico, que contienen gran diversidad de radionucleidos (productos de fisión del ^{235}U y de activación de diversos materiales).

Por lo que se refiere a las muestras de suelo contaminado una vez disueltas y, puesto que sólo contienen Pu (^{238}Pu , $^{239/240}\text{Pu}$, ^{241}Pu) y Am (^{241}Am), no es necesario realizar procesos de eliminación de interferencias. En un principio, el terreno de Palomares se contaminó fundamentalmente de Pu. El ^{241}Am analizado se ha ido formando como consecuencia de la desintegración del ^{241}Pu ($t_{1/2}$ 14.4 años), aunque se cree que había trazas del primero en las bombas, pues la actividad medida es superior a la calculada por el decaimiento del ^{241}Pu . En la **Figura 18** se muestra el espectro de una muestra de terreno contaminado medida por centelleo líquido convencional. En dicha figura se aprecia un pico beta de bajas energías procedente de la desintegración del ^{241}Pu y otro pico de las emisiones alfa, entorno a 50-200 keV procedente de la suma de desintegraciones de ^{241}Am y Pu alfa.

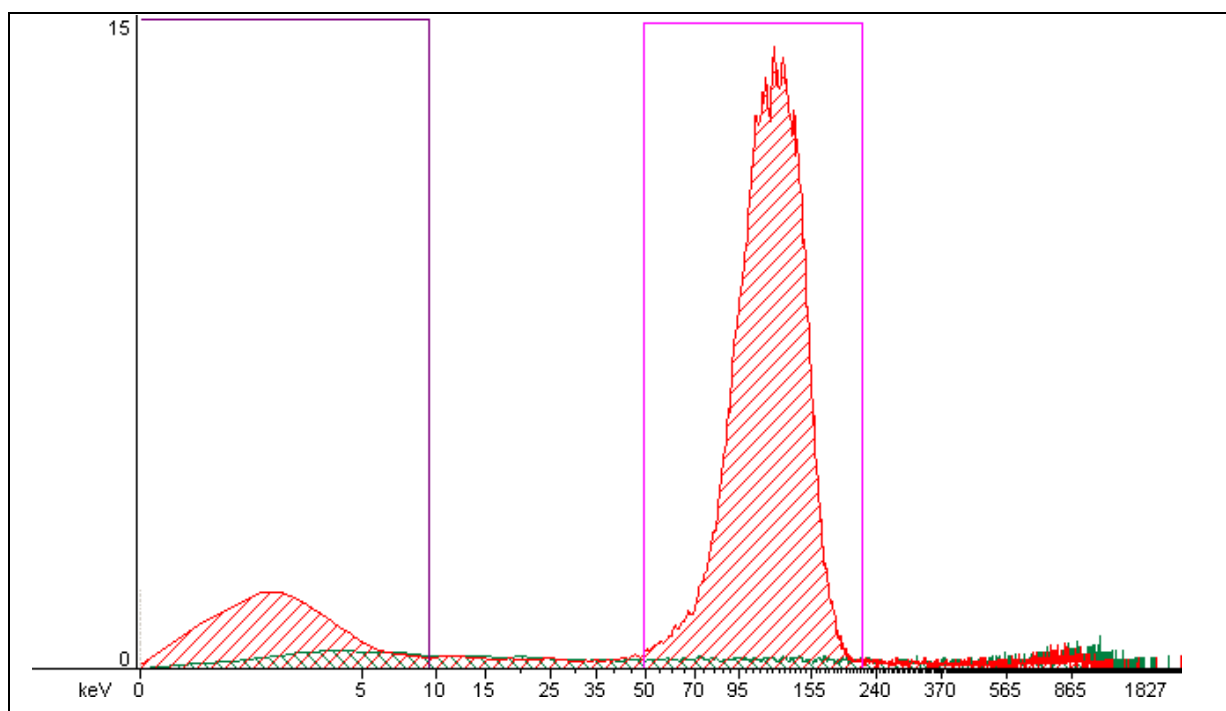


Figura 18. Espectro de una muestra de tierra contaminada de Palomares.

Con respecto a las muestras de Centrales Nucleares, se realiza un análisis isotópico exhaustivo, en el que se analiza cada radionucleido siguiendo los procedimientos de separación establecidos para cada uno de ellos con el fin de determinar posibles interferencias. En la **Figura 19** se observa el espectro de una muestra “tipo” de un frotis medido mediante centelleo líquido convencional, donde se aprecia una gran cantidad de emisores beta, y en la **Tabla 12** se resumen los datos correspondientes a la actividad de los radionucleidos más significativos de dicha muestra determinados mediante separación y posterior recuento por diferentes técnicas: espectrometría gamma de alta energía (^{60}Co , ^{94}Nb) y baja energía ($^{93\text{m}}\text{Nb}$), espectrometría alfa (^{241}Am , Cm y Pu alfa) y centelleo en fase líquida (^{55}Fe y ^{63}Ni).

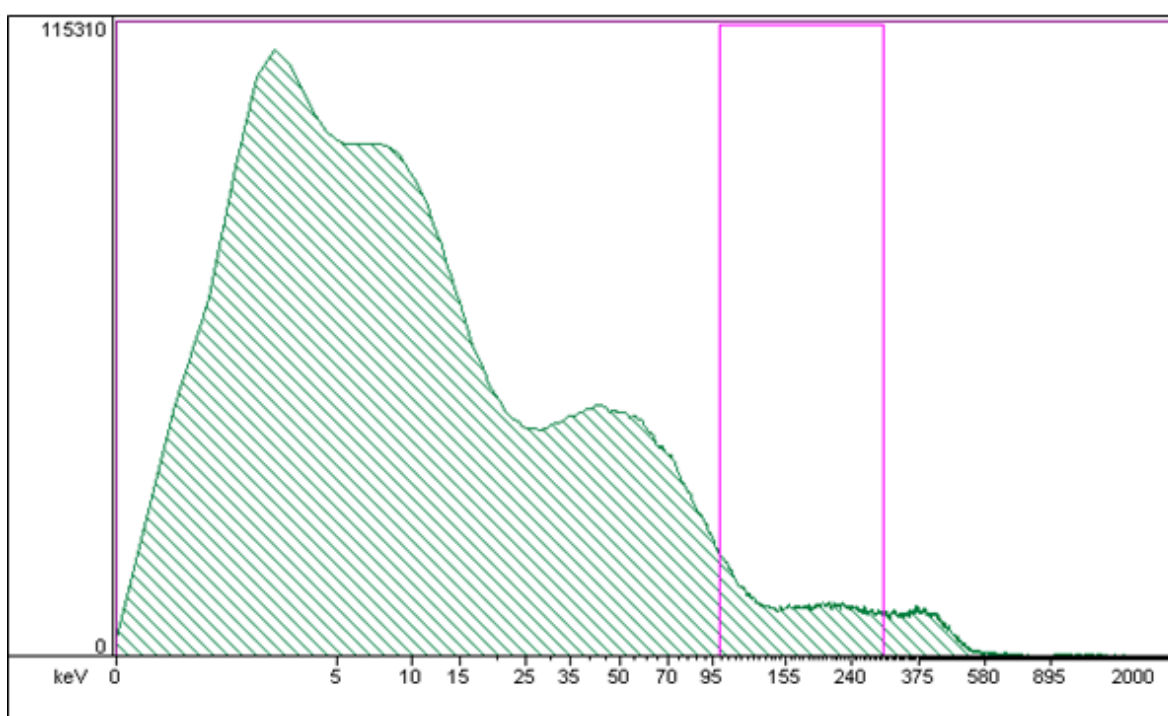


Figura 19. Espectro de una muestra de frotis procedente de una central nuclear en desmantelamiento.

Tabla 12. Actividades correspondientes a radionucleidos analizados en una muestra “tipo” de un frotis.

Radionucleido	Actividad $\pm 2U$ (Bq)
^{55}Fe	10500 ± 700
^{60}Co	23600 ± 900
^{63}Ni	21000 ± 1000
^{93m}Nb	72 ± 4
^{94}Nb	13 ± 4
^{137}Cs	1370 ± 80
Pu_α	66 ± 4
^{241}Am	110 ± 4
Cm_T	50 ± 10

Los datos de actividad indican la presencia de emisores alfa con una concentración radiactiva aproximada de dos órdenes de magnitud menor que los emisores beta/gamma. En el espectro no se detecta su presencia debido al solapamiento que se produce con los emisores beta/gamma de alta energía, impidiendo su determinación directa. Así mismo, se observa la presencia de ^{55}Fe , ^{63}Ni y ^{93m}Nb , radionucleidos que interfieren en la zona de bajas energías y por lo tanto, es necesario eliminar previamente. Todo ello implica que la determinación de Pu y Am en este tipo de muestras requiere de diversos procesos de preconcentración, separación y eliminación de interferencias remanentes para su posterior determinación por centelleo líquido bifásico.

El procedimiento propuesto en esta Memoria se puede adaptar a cualquier tipo de muestra, obviando aquellos pasos que no son necesarios si previamente se conoce el contenido radiactivo de ésta.

A continuación se muestran los estudios llevados a cabo para la optimización de dichos procesos.

3.2.1 Eliminación de Nb por formación de un precipitado de Nb₂O₅

El Nb está presente en los componentes estructurales de los reactores nucleares. El ⁹⁴Nb y ^{93m}Nb son producidos por activación neutrónica de ⁹³Nb. Los dos radionucleidos son emisores beta-gamma. El método aplicado para la eliminación de dicho elemento consiste en la formación de un precipitado insoluble en medio ácido de Nb₂O₅. Este compuesto es insoluble en HCl o HNO₃, pero soluble en medio HF por formación del complejo NbOF₅²⁻ [Burriel, 1985].

Para evaluar la selectividad del método de separación del Nb, se ha seguido el procedimiento descrito en la bibliografía [Espartero, 1998] para muestras trazadas. Para una adecuada separación, se emplea en el proceso un portador de Nb(V), se forma el óxido insoluble Nb₂O₅ en medio ácido y se disuelven los demás óxidos en medio HCl 4 M. El precipitado se separa por centrifugación y posterior decantación.

El factor de separación se determina por espectrofotometría a 536 nm, una vez formado el complejo coloreado Nb-PAR en disolución tampón acético-acetato a pH 5.8. Se mide la absorbancia de dicho complejo antes y después de la separación, obteniéndose el factor de separación por relación de ambas. Además se han analizado las pérdidas de Am y Pu que se producen durante el proceso de eliminación del Nb, midiendo la actividad de los patrones tras la separación por espectrometría gamma y por centelleo líquido, respectivamente. Los resultados obtenidos (**Tabla 13**) indican que tras aplicar este proceso se obtiene una descontaminación muy buena de Nb y una pérdida de Am de un 12 %, valor que se debe tener en cuenta en los cálculos en el proceso final de la medida. Por lo que se refiere al Pu no se detecta pérdida alguna.

Tabla 13. Factor de separación de Nb, Am y Pu tras la formación de precipitado Nb₂O₅.

Radionucleido	Factor de separación ± 2U (%)
Nb	98 ± 3
²⁴¹ Am	12 ± 9
²⁴² Pu	< 0.1

3.2.2 Eliminación de interferentes mediante concentración de actínidos

La preconcentración de bajas cantidades de plutonio y otros transuránidos en grandes volúmenes de agua o disoluciones, se lleva a cabo generalmente por co-precipitación con hidróxido de hierro, carbonatos alcalinos, dióxido de manganeso, etc [Liu, 1982]. De esta forma se consigue aislar estos radionucleidos, al quedar ocluidos en el precipitado, de otros radionucleidos que permanecen en disolución.

En los últimos años ha tenido un gran desarrollo la técnica de cromatografía de extracción, en la que el radionucleido de interés se fija en una resina inorgánica impregnada con una molécula orgánica que retiene el analito, separándolo de las otras interferencias y que se eluirá con determinados disolventes. Eichrom Technologies ha desarrollado una resina comercial llamada Actinide Resin o DIPEX[®], en la que un polímero acrílico impregnado de la molécula ácido bis(2-etilhexil)metanodifosfónico ($H_2DEH[MDP]$) retiene actínidos en estado de oxidación III, IV y VI en ácidos diluidos [Horwitz, 1997]. Los actínidos adsorbidos en DIPEX[®] son fácilmente recuperables eluyendo con alcohol isopropílico, donde la molécula es soluble, seguido de una destrucción oxidativa o térmica del extractante [Burnett, 1997].

En esta Memoria se muestran y se comparan los resultados obtenidos en la separación de actínidos de otros radionucleidos mediante co-precipitación, utilizando tres agentes co-precipitantes como son el $BaSO_4$, $Fe(OH)_3$ y CaC_2O_4 y mediante cromatografía de extracción, utilizando la resina DIPEX[®]. Se llevará a cabo la separación de los radionucleidos de interés mediante el método más sencillo, rápido y eficaz.

3.2.2.1 Ensayos de co-precipitación de actínidos

Se ha comprobado la selectividad y eficacia de los procesos de separación utilizando como disolución de ensayo una disolución patrón que contiene los principales radionucleidos que se pueden encontrar en las muestras objeto de estudio en esta Memoria. Las actividades de los radionucleidos se determinan por espectrometría gamma (^{54}Mn , ^{60}Co y ^{137}Cs) y por centelleo líquido (^{55}Fe , $^{90}Sr/^{90}Y$, ^{241}Am y ^{242}Pu). Los ensayos se han realizado con tres agentes coprecipitantes, siguiendo el proceso descrito en los apartados 2.3.2.2, 2.3.2.3 y 2.3.2.4. Los datos mostrados en las **Tablas 14 a 19** corresponden a los resultados obtenidos de descontaminación de los elementos interferentes y los rendimientos químicos tras uno y dos procesos de coprecipitación.

Tabla 14. Factores de separación de los elementos interferentes y rendimientos químicos de actínidos obtenidos mediante una coprecipitación con BaSO₄.

Radionucleido	A_{ini} ± 2U (Bq)	A_{prec} ± 2U (Bq)	Factor de separación ± 2U (%)	R_q ± 2U (%)
⁵⁴ Mn	56 ± 3	< 0.5	> 99.9	--
⁵⁵ Fe	22 ± 1	0.6 ± 0.1	97 ± 2	--
⁶⁰ Co	5200 ± 100	< 0.3	> 99.9	--
⁶³ Ni	2000 ± 100	< 0.03	> 99.9	--
⁹⁰ Sr/ ⁹⁰ Y	304 ± 5	226 ± 5	26 ± 2	--
¹³⁷ Cs	252 ± 5	< 0.1	> 99.9	--
²⁴¹ Am	373 ± 4	368 ± 7	--	98 ± 2
²⁴² Pu(IV)	111 ± 6	111 ± 4	--	99 ± 4

Tabla 15. Factores de separación de los elementos interferentes y rendimientos químicos de actínidos obtenidos mediante dos coprecipitaciones con BaSO₄.

Radionucleido	A_{ini} ± 2U (Bq)	A_{prec} ± 2U (Bq)	Factor de separación ± 2U (%)	Rq ± 2U (%)
⁵⁴ Mn	56 ± 3	< 0.5	> 99.9	--
⁵⁵ Fe	22 ± 1	< 0.02	> 99.9	--
⁶⁰ Co	5200 ± 100	< 0.3	> 99.9	--
⁶³ Ni	2000 ± 100	< 0.03	> 99.9	--
⁹⁰ Sr/ ⁹⁰ Y	304 ± 5	168 ± 7	45 ± 4	--
¹³⁷ Cs	252 ± 5	< 0.1	> 99.9	--
²⁴¹ Am	373 ± 4	361 ± 9	--	97 ± 3
²⁴² Pu(IV)	111 ± 6	108 ± 6	--	97 ± 5

Como se puede apreciar entre la 1ª y la 2ª coprecipitación con BaSO₄ se consigue eliminar completamente el ⁵⁵Fe y se mejora la descontaminación de ⁹⁰Sr/⁹⁰Y, de un 26 % a un 45 %. El resto de interferentes se eliminan completamente en un solo proceso.

Con respecto al Am y Pu(IV), se consiguen unos porcentajes de recuperación altos, manteniéndose el rendimiento prácticamente constante, si se considera el intervalo de incertidumbre, a medida que aumenta el número de repeticiones de coprecipitación.

Tabla 16. Factores de separación de los elementos interferentes y rendimientos químicos de actínidos obtenidos mediante una coprecipitación con $\text{Fe}(\text{OH})_3$.

Radionucleido	$A_{\text{ini}} \pm 2U$ (Bq)	$A_{\text{prec}} \pm 2U$ (Bq)	Factor de separación $\pm 2U$ %	$R_q \pm 2U$ (%)
^{54}Mn	56 ± 3	10.3 ± 0.2	81 ± 2	--
^{55}Fe	22 ± 1	21 ± 1	4 ± 5	--
^{60}Co	5200 ± 100	740 ± 40	86 ± 5	--
^{63}Ni	2000 ± 100	260 ± 10	87 ± 4	--
$^{90}\text{Sr}/^{90}\text{Y}$	304 ± 5	135 ± 3	56 ± 3 (sólo ^{90}Y)	--
^{137}Cs	252 ± 5	< 0.1	> 99.9	
^{241}Am	373 ± 4	350 ± 9	--	94 ± 2
$^{242}\text{Pu}(\text{IV})$	111 ± 6	112 ± 2	--	97 ± 2

Tabla 17. Factores de separación de los elementos interferentes y rendimientos químicos de actínidos obtenidos mediante dos coprecipitaciones con $\text{Fe}(\text{OH})_3$.

Radionucleido	$A_{\text{ini}} \pm 2U$ (Bq)	$A_{\text{prec}} \pm 2U$ (Bq)	Factor de separación $\pm 2U$ %	$R_q \pm 2U$ (%)
^{54}Mn	56 ± 3	$1.9 \cdot 10^0 \pm 5 \cdot 10^{-1}$	97 ± 3	--
^{55}Fe	22 ± 1	20 ± 1	7 ± 7	--
^{60}Co	5200 ± 100	105 ± 8	98 ± 8	--
^{63}Ni	2000 ± 100	32 ± 2	98 ± 7	--
$^{90}\text{Sr}/^{90}\text{Y}$	304 ± 5	59 ± 2	81 ± 4 (sólo ^{90}Y)	--
^{137}Cs	252 ± 5	< 0.1	> 99.9	
^{241}Am	373 ± 4	327 ± 13	--	87 ± 3
$^{242}\text{Pu}(\text{IV})$	111 ± 6	104 ± 3	--	94 ± 3

Tras realizar 2 coprecipitaciones con $\text{Fe}(\text{OH})_3$, se logra mejorar la descontaminación de ^{54}Mn , alcanzándose valores del 97 %, en comparación con el 81 % obtenido con un solo proceso. También se consigue obtener una descontaminación casi total de ^{60}Co y ^{63}Ni (98 % para ambos) frente al 86 y 87% respectivamente que se obtenían con sólo una coprecipitación. En cambio, los resultados de descontaminación de Fe son casi inapreciables cuando se aumentan los procesos, del 4 al 7 %.

Con respecto a los resultados de $^{90}\text{Sr}/^{90}\text{Y}$, en una coprecipitación se consigue eliminar todo el ^{90}Sr , precipitando casi la totalidad del ^{90}Y . La ventaja de realizar dos coprecipitaciones es que hay que esperar menos tiempo para descontaminar la muestra de ^{90}Y , debido a que al aumentar el número de procesos, también disminuye la concentración del ^{90}Y en el precipitado.

Los porcentajes de recuperación de Am obtenidos con dos procesos de coprecipitación son ligeramente inferiores a los obtenidos con uno, en cambio, los porcentajes de Pu (IV), si se tiene en cuenta la incertidumbre asociada al proceso, permanecen prácticamente constantes.

Tabla 18. Factores de separación de los elementos interferentes y rendimientos químicos de actínidos obtenidos mediante una coprecipitación con CaC_2O_4 .

Radionucleido	$A_{\text{ini}} \pm 2U$ (Bq)	$A_{\text{prec}} \pm 2U$ (Bq)	Factor de separación $\pm 2U$ %	$R_q \pm 2U$ (%)
^{54}Mn	56 ± 3	0.7 ± 0.1	99 ± 14	--
^{55}Fe	22 ± 1	4.6 ± 0.1	79 ± 2	--
^{60}Co	5200 ± 100	31.8 ± 0.2	99.4 ± 0.6	--
^{63}Ni	2000 ± 100	220 ± 9	89 ± 4	--
$^{90}\text{Sr}/^{90}\text{Y}$	304 ± 5	140 ± 5	54 ± 4 (sólo ^{90}Y)	--
^{137}Cs	252 ± 5	< 0.1	> 99.9	--
^{241}Am	373 ± 4	353 ± 7	--	95 ± 2
$^{242}\text{Pu(IV)}$	111 ± 6	109 ± 2	--	98 ± 2

Tabla 19. Factores de separación de los elementos interferentes y rendimientos químicos de actínidos obtenidos mediante dos coprecipitaciones con CaC_2O_4 .

Radionucleido	$A_{\text{ini}} \pm 2U$ (Bq)	$A_{\text{prec}} \pm 2U$ (Bq)	Factor de separación $\pm 2U$ %	$R_q \pm 2U$ (%)
^{54}Mn	56 ± 3	< 0.1	> 99.9	--
^{55}Fe	22 ± 1	1.0 ± 0.1	95 ± 3	--
^{60}Co	5200 ± 100	< 0.3	> 99.9	--
^{63}Ni	2000 ± 100	22 ± 1	98 ± 6	--
$^{90}\text{Sr}/^{90}\text{Y}$	304 ± 5	65 ± 4	78 ± 6 (sólo ^{90}Y)	--
^{137}Cs	252 ± 5	< 0.1	> 99.9	--
^{241}Am	373 ± 4	334 ± 10	--	89 ± 3
$^{242}\text{Pu(IV)}$	111 ± 6	107 ± 3	--	96 ± 3

Las mejoras obtenidas en la eliminación de interferentes con dos coprecipitaciones con CaC_2O_4 respecto a una son que, se eliminan completamente el ^{54}Mn y ^{60}Co y aumentan considerablemente los porcentajes de separación de ^{55}Fe , ^{63}Ni e ^{90}Y , quedando sólo el 5 % de ^{55}Fe , 2 % de ^{63}Ni y el 22 % de ^{90}Y .

Los resultados obtenidos en la coprecipitación de Am y Pu con los distintos agentes utilizados, muestran que se obtiene una buena separación de los analitos interferentes y unos rendimientos elevados de los radionucleidos de interés. Aunque se obtienen mejores resultados con BaSO_4 , se optó por realizar la coprecipitación con CaC_2O_4 debido a que el primero es insoluble en el medio ácido en el que se va a llevar a cabo la preparación de las muestras y sería necesario transformarlo en BaCO_3 , alargando el tiempo de análisis. Además, con el BaSO_4 no se consigue una separación completa de ^{90}Sr . Este radionucleido se

desintegra emitiendo partículas beta, con una energía de 546 keV, cuyo espectro de emisión solaparía con el de los emisores alfa, impidiendo el proceso de medida de estos últimos.

Como se comentó anteriormente, el aumento en el número de repeticiones de coprecipitación origina mejores resultados de descontaminación de interferentes, habiéndose tomado como óptimo dos procesos de separación con CaC_2O_4 . Con respecto a la actividad de $^{90}\text{Sr}/^{90}\text{Y}$ remanente, se comprobó que era fundamentalmente debida al ^{90}Y , tal y como se muestra en la **Figura 20**. Este radionucleido tiene un periodo de semidesintegración muy corto ($t_{1/2}=2.67$ días), decayendo su actividad diez veces en 9 días.

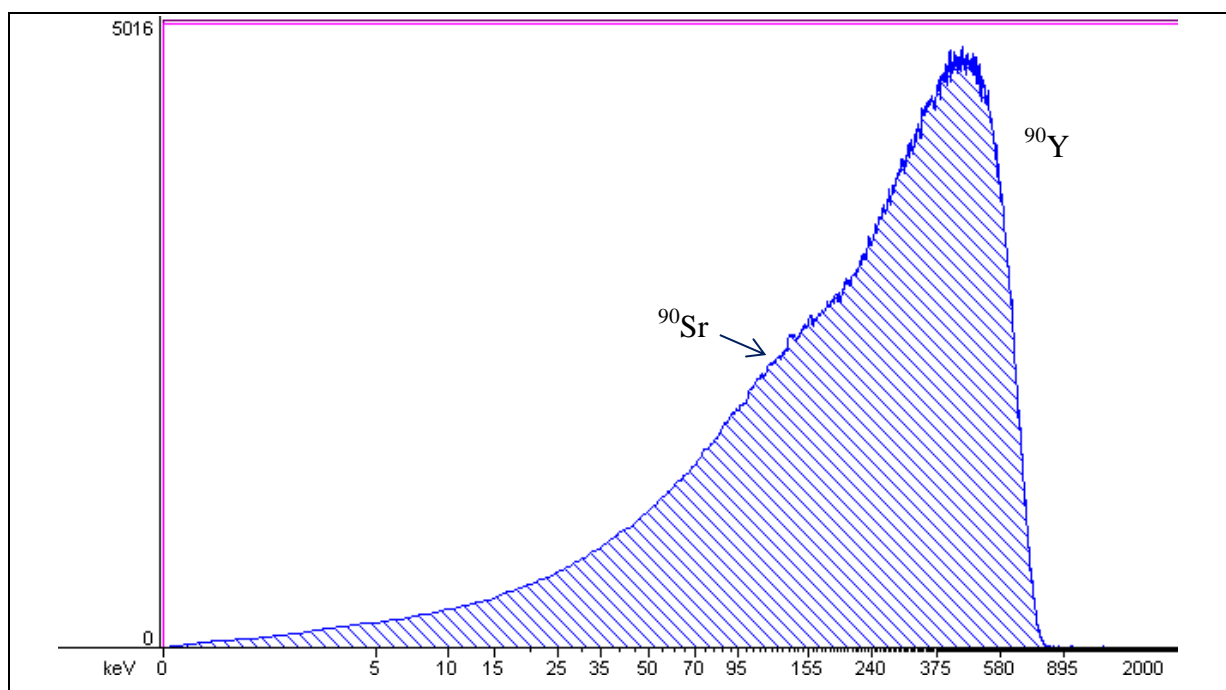


Figura 20. Espectro de ^{90}Y obtenido en uno de los procesos de coprecipitación, partiendo inicialmente de mezcla de $^{90}\text{Sr}/^{90}\text{Y}$.

Como se observa en las tablas anteriormente comentadas, se muestran los Rq del Pu en estado de oxidación (IV), ya que en los procedimientos seguidos para la separación de Pu y Am por co-precipitación, (apartados 2.3.2.2, 2.3.2.3 y 2.3.2.4), es necesario ajustar este estado de oxidación, ya que en estas condiciones se obtienen rendimientos químicos aceptables. Este hecho se ha confirmado estudiando los rendimientos de coprecipitación del Pu en los dos estados de oxidación más estables (**Tabla 20**).

Tabla 20. Rendimientos de co-precipitación (Rq) de Pu en diferentes estados de oxidación.

	Fe(OH)₃	CaC₂O₄	BaSO₄
Pu (III) Rq ± 2U (%)	90 ± 14	83 ± 8	97 ± 3
Pu (IV) Rq ± 2U (%)	97 ± 2	98 ± 2	99 ± 4

Como se puede apreciar, los resultados que se obtienen cuando el Pu se encuentra como Pu(IV), son entre un 2 % (BaSO₄) y un 15 % (CaC₂O₄) mayores que cuando el estado de oxidación del Pu es III.

3.2.2.2 Ensayos de cromatografía de extracción con DIPEX[®]

El estudio de separación de actínidos de emisores beta/gamma se ha llevado a cabo analizando los mismos radionucleidos que en el apartado anterior y siguiendo el proceso descrito en el apartado 2.3.2.5. Se han analizado diferentes disoluciones de lavado, así como la adición de agentes reductores, recogiendo los resultados obtenidos en la **Tabla 21**.

Como puede observarse, cuando el proceso se realiza en HCl 1 M, sin el uso de agentes reductores, aproximadamente el 54 % del ⁵⁴Mn y el 77 % del ⁵⁵Fe quedan retenidos en la columna, eluyéndose conjuntamente con los actínidos, debido a que los ligandos del ácido difosfónico presentan gran afinidad por el Fe(III) [Navarro, 2004], Mn(IV) y Mn(VI). Los mejores resultados se obtienen cuando se reducen dichos elementos tras lavar la columna con ácido ascórbico y cloruro de hidroxilamina. En este caso, los resultados obtenidos en los cuatro medios analizados son muy similares, obteniéndose rendimientos de recuperación de Am y Pu superiores al 90 %. Con respecto al resto de radionucleidos estudiados, el ⁵⁵Fe resulta el más difícil de eliminar, puesto que entre el 2.2 y el 6.1 % se extrae con los actínidos. Los demás se eliminan completamente, a excepción del ⁹⁰Y, que para eliminarlo hay que esperar a que decaiga.

Tabla 21. Rendimientos de recuperación (R) de radionucleidos obtenidos por cromatografía de extracción con DIPEX® en diferentes medios. Incertidumbre 2U (%).

Radionucleido	R ± 2U (%) HCl 1M sin reductores	R ± 2U (%) HCl 1M	R ± 2U (%) HCl 2M	R ± 2U (%) HNO ₃ 1M	R ± 2U (%) HNO ₃ 2M
⁵⁴ Mn	54 ± 20	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1
⁵⁵ Fe	77 ± 2	3 ± 21	2 ± 25	6 ± 20	6 ± 20
⁶⁰ Co	<0.07	<0.07	<0.07	<0.07	<0.07
⁹⁰ Sr/ ⁹⁰ Y	~50 % sólo Y	~50 % sólo Y	~50 % sólo Y	~50 % sólo Y	~50 % sólo Y
¹³⁷ Cs	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1
²⁴¹ Am	94 ± 3	94 ± 3	91 ± 3	94 ± 4	96 ± 1
²⁴² Pu	97 ± 2	97 ± 2	97 ± 2	99 ± 2	99.5 ± 0.3

Estos resultados son mejores que los obtenidos por co-precipitación, pues se eliminan los posibles interferentes casi por completo, excepto el Fe. Uno de los inconvenientes de esta técnica es la dificultad para destruir el complejo DIPEX, pues requiere un ataque energético con HNO₃ concentrado y H₂O₂ en caliente. Su eliminación resulta necesaria ya que la afinidad que presenta por los elementos en estado de oxidación superior a III impide su medida por centelleo líquido bifásico, puesto que los radionucleidos quedan retenidos en la molécula impidiéndose su difusión a la fase orgánica centelleadora específica. Por lo tanto, aunque se obtienen resultados mejores por cromatografía de extracción, se ha decidido emplear la técnica de **co-precipitación con CaC₂O₄** para eliminar los posibles interferentes y concentrar los actínidos debido a la sencillez, rapidez y bajo coste del método.

3.2.3 Eliminación de Fe mediante extracción con diisopropiléter

El Fe está presente en los elementos estructurales de las centrales nucleares, como por ejemplo en el acero de la vasija del reactor y las vainas de combustible. El ^{55}Fe se forma por activación neutrónica del material, por lo que es un radionucleido habitual presente en los residuos radiactivos. Debido a que la eliminación de hierro de las muestras no es completa, como se ve en la **Tabla 19**, se ha ensayado un procedimiento de extracción líquido-líquido. En la bibliografía se describen numerosos compuestos orgánicos que contienen en su estructura grupos éter o cetónicos para la extracción de hierro, como el dietiléter, diisopropiléter, metilisobutilcetona y acetato de etilo [Gascón, 1990], [Hou, 2005]. En los últimos años se han publicado numerosos trabajos en los que se realiza la eliminación de hierro mediante cromatografía de extracción con columnas TRU (extractante CMPO) o con diisobutilcetona sobre un soporte inerte de éster acrílico [Warwick, 2006].

Se ha optado por realizar la separación de hierro empleando como agente extractante diisopropiléter en medio HCl 8 M debido a la gran selectividad que presenta este compuesto frente a los actínidos, su relativa volatilidad elevada (68 °C), su baja solubilidad en agua (0.2 g/100 mL a 20 °C) y su bajo coste [Gascón, 1990].

Los resultados obtenidos tras tres extracciones se muestran en la **Tabla 22**. Como puede apreciarse, cuando se elimina el Fe (88 %) se produce una pérdida del 5 % de Am. Este último dato se tendrá en cuenta en el cálculo final de la actividad de dicho radionucleido.

Tabla 22. Rendimientos de extracción con diisopropiléter tras 3 repeticiones en medio HCl 8M.

	Fe	Am	Pu
R ± 2U (%)	88 ± 9	5 ± 2	< 0.1

3.2.4 Resumen de los procesos de separación óptimos y rendimientos de recuperación totales

Tras llevar a cabo el análisis de los resultados de varios métodos de separación analizados, se ha concluido que la metodología más apropiada teniendo en cuenta el contenido radiológico de las muestras analizadas es la siguiente:

- 1) Eliminación de Nb mediante formación de un sólido insoluble de Nb_2O_5 .
- 2) Separación de Am y Pu mediante coprecipitación con CaC_2O_4 (2 procesos).
- 3) Eliminación del Fe remanente mediante extracción líquido-líquido con diisopropiléter.

Los rendimientos de recuperación que hay que aplicar para el cálculo de la actividad total de Am y Pu alfa se muestran en la **Tabla 23**.

Tabla 23. Rendimientos de recuperación (Rq) totales tras realizar los procesos de separación descritos.

^{241}Am Rq \pm 2U	Pu_{alfa} Rq \pm 2U
74 ± 9	96 ± 3

3.2.5 Aplicación de la separación y purificación de actínidos en muestras de frotis

Los procesos de descontaminación y separación de Am y Pu anteriormente descritos, se aplicaron a cinco muestras de frotis procedentes de la piscina de la Central Nuclear de José Cabrera. Tras disolver estas muestras en el microondas, tal y como se especifica en el apartado 2.3.1.2, se realizaron los siguientes procesos:

1) Eliminación de Nb mediante formación de un precipitado insoluble de Nb_2O_5 (apartado 2.3.2.1). En la **Figura 21** se observa el espectro beta obtenido por centelleo líquido, del sólido correspondiente a una de las muestras. Como puede apreciarse, aparece un gran

pico, procedente de la desintegración del Nb, y una cola correspondiente a otros radionucleidos, entre los que se encuentra el Am (aproximadamente un 12 % se separa junto con Nb).

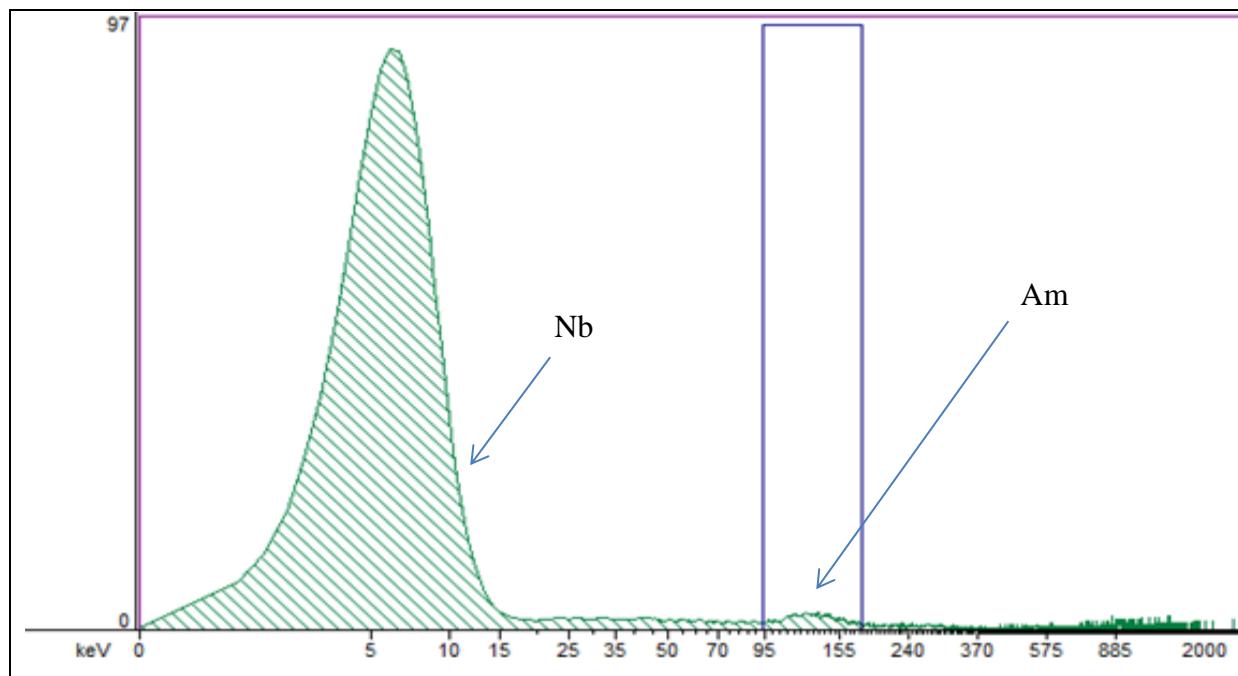


Figura 21. Espectro correspondiente al sólido Nb_2O_5 separado de la disolución de una muestra de frotis.

2) Coprecipitación de actínidos mediante formación de un sólido de CaC_2O_4 . Se han realizado dos procesos de coprecipitación para separar y purificar Am y Pu de los demás interferentes presentes en la muestra, analizando las disoluciones del líquido sobrenadante mediante centelleo líquido y el sólido obtenido tras la coprecipitación. En la **Figura 22** se muestran conjuntamente el espectro de una muestra inicial y el sólido resultante tras realizar la descontaminación, mediante el método descrito, para comparar la actividad antes y después de la separación llevada a cabo. Como se puede observar, la escala correspondiente a la actividad, en el eje y, en DPM, en el espectro inicial es mucho más elevada que en el espectro de la muestra final, siendo la actividad de los emisores beta/gamma mayor a la de los emisores alfa. En el espectro inferior se observa un gran pico a bajas energía correspondiente a la suma de las actividades de ^{55}Fe y ^{241}Pu y un pico entre 120 y 310 keV correspondiente a la desintegración de los emisores alfa.

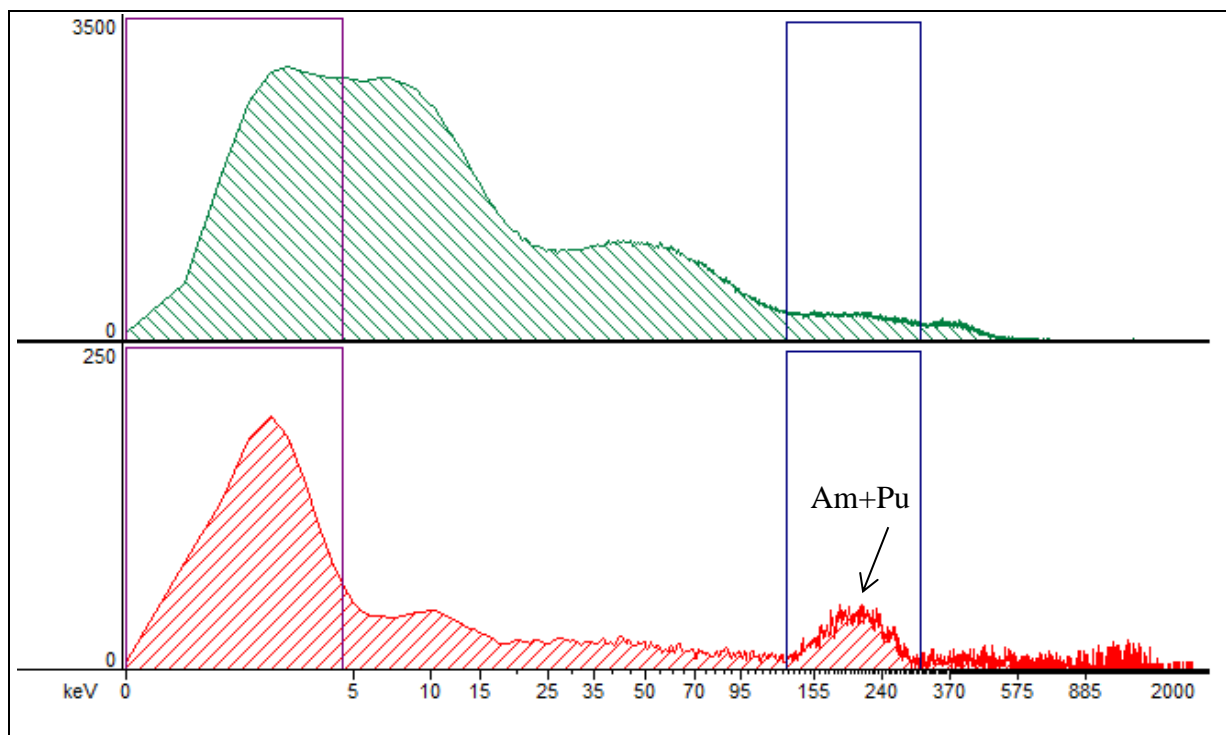


Figura 22. Espectros de la muestra inicial (verde) y del sólido obtenido (rojo) tras llevar a cabo 2 procesos de coprecipitación con CaC_2O_4 .

3) Eliminación de Fe mediante extracción líquido-líquido con diisopropil éter. Se realizaron tres extracciones, analizando tanto la fracción orgánica como la inorgánica. En la **Figura 23** se muestra el espectro correspondiente a la disolución de diisopropiléter que contiene el ^{55}Fe tras evaporar el disolvente orgánico y medirlo por centelleo líquido. Como se puede apreciar aparece un gran pico en la región de 0-5 keV correspondiente a la desintegración de dicho elemento, mientras que en la zona de 50-120 keV se observa un pequeño pico, posiblemente correspondiente a la fracción de ^{241}Am que se extrae conjuntamente con el hierro.

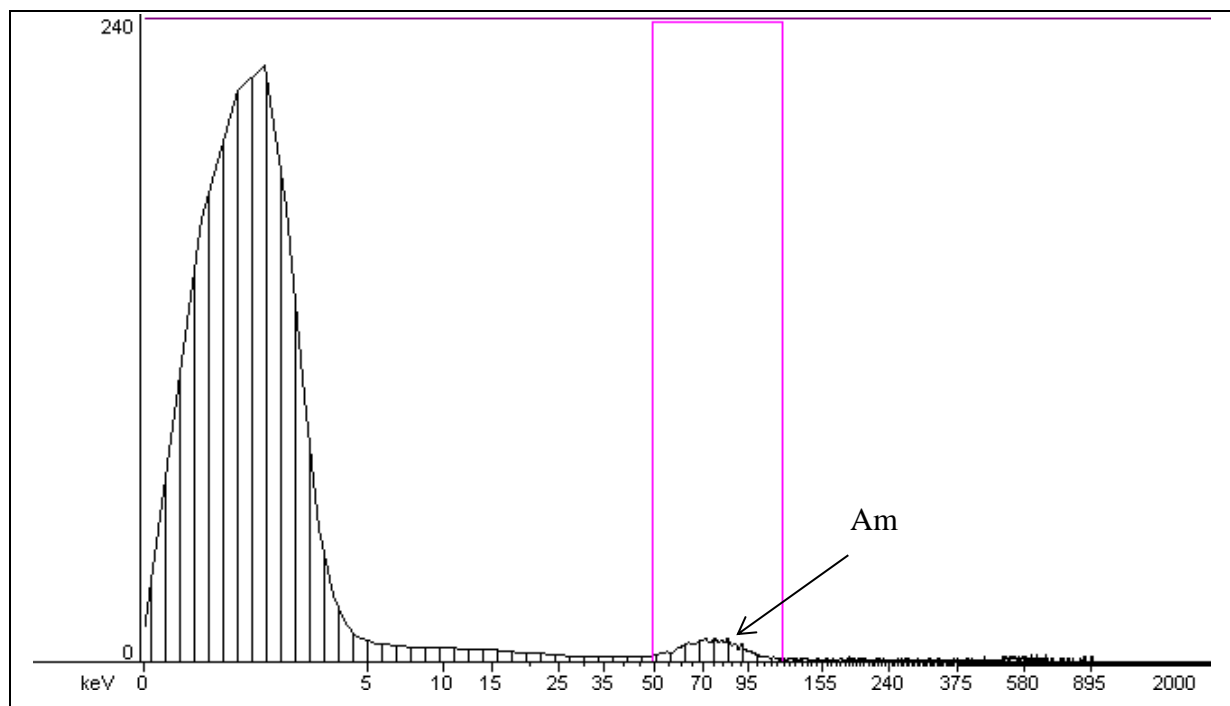


Figura 23. Espectro correspondiente al ^{55}Fe separado mediante extracción líquido-líquido con diisopropiléter en una muestra de frotis.

Tras realizar todos los procesos de separación anteriormente descritos, se analizó una fracción de la disolución final purificada en cada una de las cinco muestras mediante centelleo líquido, antes de proceder a la determinación de la actividad de Am y Pu mediante centelleo líquido bifásico. En la **Figura 24** se muestra como ejemplo el espectro de una de las muestras analizadas después de eliminar las interferencias. En ésta se observa un pico entre 120 y 330 keV, correspondiente a la desintegración de Am y Pu alfa y otro entre 0-18.6 keV debido, posiblemente, al espectro de emisión del ^{241}Pu y alguna interferencia, pues se detecta actividad por encima del fondo (espectro gris) entre 10-120 keV. Esto es consecuencia, posiblemente, de la presencia de ^{55}Fe en el producto final analizado, ya que su eliminación no fue completa (actividad remanente 0.6 %, Tablas 19 y 22). Por lo tanto, al calcular la actividad de ^{241}Pu , se obtienen resultados de actividad muy superiores cuando se comparan con los obtenidos mediante separación específica de Pu por cromatografía de intercambio iónico, extracción líquido-líquido y posterior recuento mediante centelleo líquido.

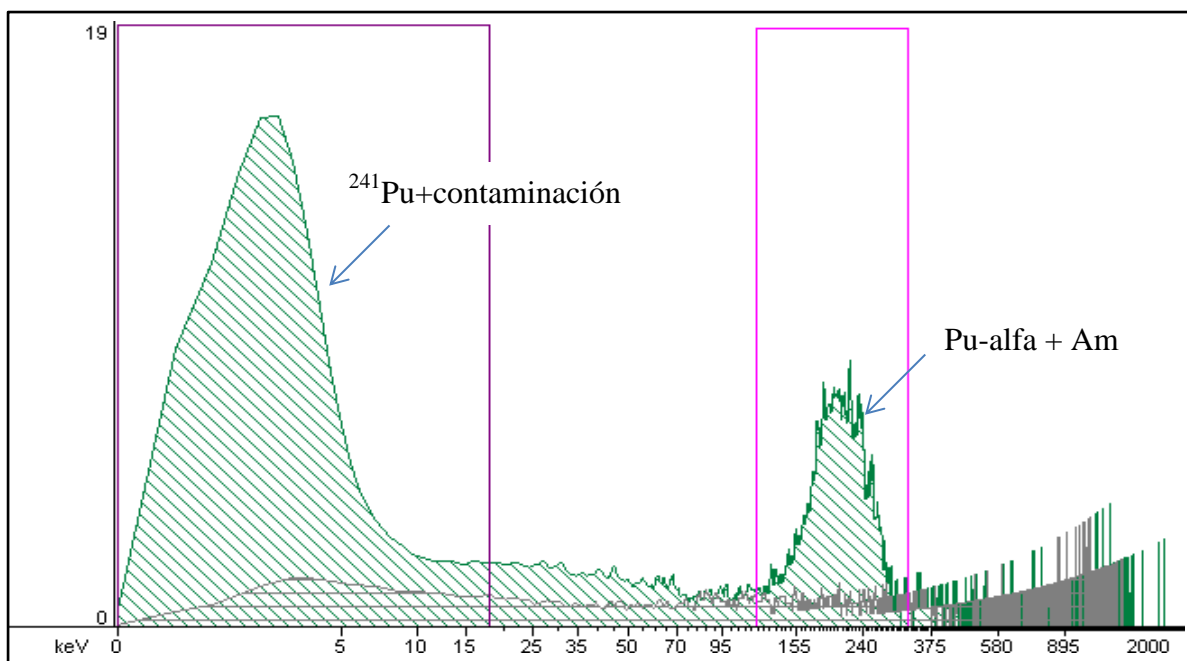


Figura 24. Espectro resultante tras realizar la separación de Nb, 2 procesos de coprecipitación con CaC_2O_4 y eliminación de Fe mediante extracción con diisopropiléter en una muestra de frotis (espectro verde) y espectro correspondiente a un blanco (espectro gris).

3.2.6 Aplicación de la separación y purificación de actínidos en muestras de resinas

Las muestras de resinas analizadas en la Unidad de Residuos Radiactivos de Media y Baja Actividad del Ciemat son significativamente distintas a las muestras de frotis anteriormente tratadas. En las resinas, la relación de actividad beta/alfa es habitualmente mayor de 10000, mientras que en los frotis analizados está comprendida entre 10 y 100 veces. Esto hace que los procesos de separación de interferencias sean aún más relevantes y críticos para el resultado. En la **Figura 25** se muestra el espectro de una resina antes de proceder a realizar las separaciones correspondientes.

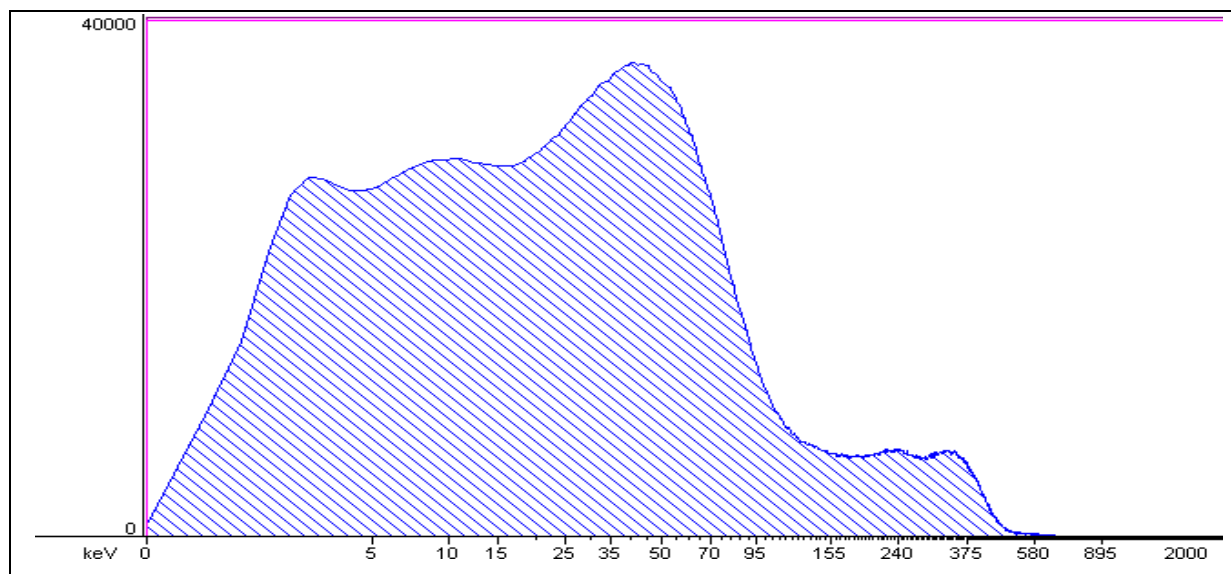


Figura 25. Espectro de una resina medida por centelleo líquido.

En este tipo de muestras nunca se ha detectado actividad de Nb radiactivo, por lo que el procedimiento de separación de este radionucleido no se ha considerado necesario. Una vez llevados a cabo los procesos de separación mediante coprecipitación con $\text{Ca}_2\text{C}_2\text{O}_4$ y extracción líquido-líquido con diisopropiléter para eliminar el Fe remanente, se analizó una fracción de la disolución resultante.

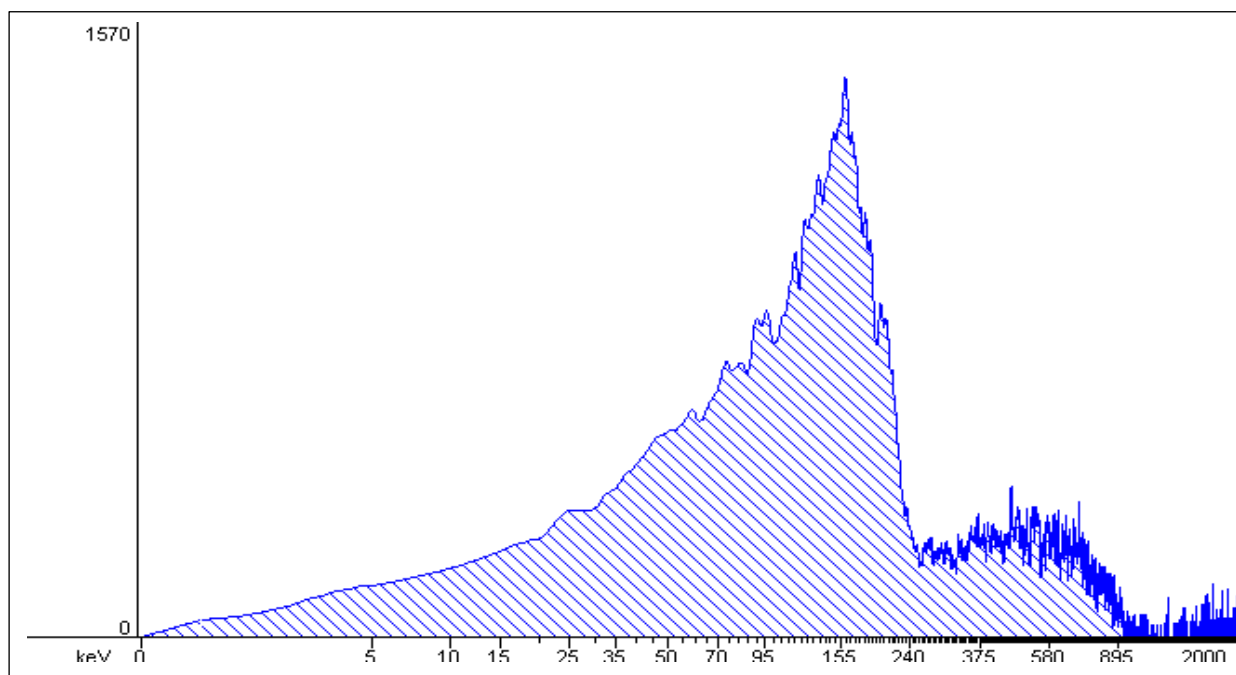


Figura 26. Espectro de una muestra de resina tras realizar la separación y purificación de actínidos.

Como se puede observar en el espectro (**Figura 26**), la separación y purificación de Am y Pu no ha sido satisfactoria, pues se aprecia contaminación tanto a baja como a alta energía. Por lo tanto, se llega a la conclusión que, para muestras de resinas procedentes de CCNN y en general para muestras en la que la relación de actividades beta-gamma sobre la actividad alfa es superior a 100, no se puede aplicar la metodología de análisis desarrollada.

3.3 DETERMINACIÓN DE LA CONCENTRACIÓN RADIATIVA DE Pu Y Am MEDIANTE CENTELLEO LÍQUIDO BIFÁSICO

Una vez separados los radionucleidos de interés de los posibles interferentes que contenga la muestra, se procede a la medida de la actividad de Pu y Am por centelleo líquido bifásico.

Primeramente, se calcula **la actividad de Pu alfa** preparando la muestra en la proporción de disoluciones centelleadoras fijadas como óptimas y corrigiendo los impulsos (CPM²⁵) medidos en la zona de emisión correspondiente por la eficiencia (E), calculada en cada mezcla centelleadora empleada.

$$A(DPM) = \frac{CPM}{E}$$

La eficiencia (E) engloba tanto la debida al recuento como la correspondiente al equilibrio de reparto entre las fases.

La determinación de Am se ha hecho mediante dos métodos de cálculo, A y B, comparándose los resultados con los obtenidos mediante espectrometría alfa.

a) Método A: cálculo de la actividad y su incertidumbre

Este método consiste en calcular la eficiencia de ²⁴¹Am en función del tSIE en la mezcla bifásica y corregir los impulsos detectados en la zona de 0-10 keV por dicha eficiencia. Como se ha comentado anteriormente, el ²⁴¹Am aparece en la misma región de energía que el ²⁴¹Pu, por lo que es necesario sustraer la actividad correspondiente de ²⁴¹Pu para calcular la del ²⁴¹Am. Además, si el Cm también estuviera presente en la muestra, no sería posible determinarlos por separado, puesto que químicamente se comportan de manera análoga, extrayéndose en la misma disolución, debiéndose realizar su determinación conjuntamente.

La expresión para el cálculo de la actividad de ²⁴¹Am es:

$$CPM_{netas\ región\ A} = CPM_A - CPM_{blanco} = CPM_{241Am} + CPM_{241Pu}$$

como $E = CPM/DPM \rightarrow CPM = E \times DPM$

²⁵ Ver glosario de términos

sustituyendo:

$$CPM_A - CPM_{blanco} = DPM_{241Am} \times E_{241Am} + DPM_{241Pu} \times E_{241Pu}$$

por lo tanto:

$$DPM_{241Am} = \frac{(CPM_A - CPM_{blanco}) - DPM_{241Pu} \times E_{241Pu}}{E_{241Am}}$$

siendo:

CPM_A = CPM de la muestra en la región de 0-10 keV.

CPM_{blanco} = CPM del blanco en la región de 0-10 keV.

DPM_{241Am} = Actividad de ^{241}Am a determinar.

E_{241Am} = Eficiencia del ^{241}Am calculada a través de la recta de calibrado, según el valor de tSIE que presente la muestra en la mezcla bifásica seleccionada.

DPM_{241Pu} = Actividad de ^{241}Pu calculada por centelleo líquido en una fase.

E_{241Pu} = Eficiencia de ^{241}Pu calculada a través de la recta de calibrado, según el valor de tSIE que presente la muestra en la mezcla bifásica seleccionada.

Es decir, la actividad de ^{241}Am mediante este método requiere conocer previamente la actividad de ^{241}Pu . Esta determinación se hace mediante centelleo líquido convencional con la mezcla centelleadora Instagel Plus II. Una vez conocida dicha actividad, se prepara otra alícuota en la mezcla centelleadora seleccionada como óptima y se mide en el espectrómetro de centelleo líquido. A partir de la extinción obtenida en la medida, se calcula la eficiencia de recuento de ^{241}Pu y ^{241}Am mediante las curvas de calibrado E vs tSIE correspondientes, pudiéndose conocer la actividad de ^{241}Am a partir de la ecuación matemática indicada anteriormente.

La incertidumbre combinada de la actividad de Am se obtiene mediante la propagación cuadrática de la incertidumbre asociada a cada una de las magnitudes que aparecen en la expresión de la actividad y son:

- N:

- Incertidumbre procedente del recuento neto según la ecuación:

$$N = CPM_A - CPM_{\text{blanco}}$$

Si solo se realiza una medida se sigue la determinación de Poisson:

$$\sigma_N = \sqrt{\frac{CPM_A}{t} + \frac{CPM_{\text{blanco}}}{t}}$$

Si se llevan a cabo n repeticiones de las medidas se aplica la cuasi-varianza:

$$\sigma(CPM_A) = \sqrt{\frac{\sum(CPM_A - \overline{CPM_A})^2}{n-1}}; \sigma(CPM_{\text{blanco}}) = \sqrt{\frac{\sum(CPM_{\text{blanco}} - \overline{CPM_{\text{blanco}}})^2}{n-1}}$$

$$\Rightarrow \sigma_N = \sqrt{\sigma(CPM_A)^2 + \sigma(CPM_{\text{blanco}})^2}$$

- E^{241}_{Am} y E^{241}_{Pu} en centelleo líquido bifásico:

- Incertidumbre procedente del patrón (cpm_s).
 - Incertidumbre procedente de la curva de calibración (E vs tSIE).
 - Incertidumbre procedente de la actividad del patrón (dpms).

- DPM^{241}_{Pu} :

- Incertidumbre procedente del recuento de ^{241}Pu (N) en centelleo líquido convencional.
- Incertidumbre de la E^{241}_{Pu} , afectada por las mismas incertidumbres que las mencionadas anteriormente.

Por lo tanto, la incertidumbre asociada a la actividad de ^{241}Am mediante el **método A**, en términos relativos, se calcula a partir de la expresión:

$$\frac{u_{(A)}}{A} = \sqrt{\left(\frac{u(N - DPM_{241Pu} \times E_{241Pu})}{N - DPM_{241Pu} \times E_{241Pu}}\right)^2 + \left(\frac{u(E_{241Am})}{E_{241Am}}\right)^2}$$

b) Método B: cálculo de la actividad y su incertidumbre

La determinación de la actividad de ^{241}Am mediante este método consiste en calcular la actividad alfa total de la muestra y restarle la contribución de Pu a dicha actividad. A continuación se describe como se calcula cada parámetro.

- **Actividad alfa total de la muestra.** Este dato se calcula preparando una alícuota de la muestra y midiendo su actividad mediante centelleo líquido convencional. Los impulsos detectados en la zona de emisión característica de radionucleidos alfa (generalmente entre 100 y 300 keV) corresponden a la suma de todas las actividades de éstos presentes en la muestra, todos ellos con una eficiencia de recuento del 100 %.
- **Actividad de Pu alfa.** Se determina mediante centelleo líquido bifásico. Los impulsos de Pu detectados se corrigen por la eficiencia de recuento calculada en cada mezcla centelleadora, como se explicó anteriormente.

De tal forma que mediante este método la actividad de ^{241}Am se calcula con la siguiente expresión:

$$A_{241Am} = \boxed{A_{\alpha TOTAL}} - \boxed{A_{Pu\alpha}}$$

↓CL
 ↓CLB

donde

$$A_{\alpha TOTAL} = \frac{CPM_{alfa} - CPM_{blanco}}{E_{\alpha}}$$

y

$$A_{Pu\alpha} = \frac{CPM_{Pu\alpha} - CPM_{blanco}}{E_{Pu\alpha}}$$

Las incertidumbres de Am calculadas por este método se llevan a cabo igualmente por la propagación de todas las magnitudes que aparecen en la actividad y son:

- N_{α} :

- Incertidumbre procedente del recuento neto según la ecuación:

$$N_{\alpha} = CPM_{\alpha} - CPM_{blanco}$$

- $N_{Pu\alpha}$

- Incertidumbre procedente del recuento neto en la región de medida de Pu alfa, según la ecuación:

$$N_{Pu\alpha} = CPM_{Pu\alpha} - CPM_{blanco}$$

- $E_{Pu\alpha}$

- Afectada por los mismos parámetros que las eficiencias mencionadas anteriormente

Por lo tanto, la incertidumbre asociada a la actividad de ^{241}Am mediante el **método B**, se calcula a partir de la expresión:

$$u(A) = \sqrt{\sigma(N_\alpha)^2 + \sigma(A_{Pu_\alpha})^2}$$

donde:

$$\sigma(A_{Pu_\alpha}) = A_{Pu_\alpha} \times \sqrt{\left(\frac{\sigma(N_{Pu_\alpha})}{NPu_\alpha}\right)^2 + \left(\frac{u(E_{Pu_\alpha})}{E_{Pu_\alpha}}\right)^2}$$

3.3.1 Tridodecilamina (TLA)

3.3.1.1 Cálculo de la eficiencia en función de las proporciones de las mezclas centelleadoras y la concentración ácida del medio

La proporción óptima de mezcla para la determinación de Pu y Am, descrito anteriormente en el apartado **2.3.4 a)**, se ha fijado una vez determinadas las eficiencias de cada radionucleido. El volumen de disolución de ácido más idóneo para la disolución de la muestra y la formación de las 2 fases, 3 mL, y el de la disolución extractante de Am, 10 mL, como se describe en la bibliografía ([Miglio, 1986] y [Bomben, 1994]). Fijados estos dos volúmenes, se calculó la eficiencia con diferentes cantidades de la disolución centelleadora que contiene el compuesto TLA.

Para el cálculo de la eficiencia de Am, se han preparado en las condiciones mencionadas en el apartado 2.4.1.1, una serie de viales con una actividad conocida de patrón de ^{241}Am se han adicionado 3 mL de HNO_3 de diferente concentración: 0.6 M y 2 M. A cada uno de ellos se le añaden 10 mL de disolución extractante de Am y volúmenes variables de disolución extractante que contiene TLA. Las eficiencias se han determinado a partir de la siguiente expresión:

$$E = \frac{\text{CPM}_{0-10} - \text{CPM}_{b0-10}}{\text{DPM}_{\text{adic}}}$$

donde:

CPM_{0-10} = CPM de Am obtenidas mediante centelleo líquido bifásico entre 0 y 10 keV.

CPM_{b0-10} = CPM del blanco entre 0 y 10 keV.

DPM_{adic} = Actividad del patrón de Am adicionado en la mezcla bifásica.

Para el cálculo de las eficiencias de Pu, se ha realizado la misma operación que la llevada a cabo con Am, ajustando previamente el estado de oxidación del Pu a Pu(IV) (apartado 2.3.3). La zona de medida de impulsos de Pu se determina según el espectro obtenido, pues depende de la extinción, estando comprendida entre 50-130 keV. En las **Tablas 24 y 25** se han resumido los valores medios de eficiencia obtenidos con los distintos volúmenes estudiados en HNO_3 0.6 M y HNO_3 2 M.

Tabla 24. Eficiencias de Pu y Am en las disoluciones centelleadoras con TLA en medio HNO_3 0.6 M.

Disolución TLA (mL)	Disolución extractante de Am (mL)	E_{Pu} (%)	2U (%)	E_{Am} (%)	2U (%)
0.5	10	15	60	29	10
0.8	10	35	66	26	11
1	10	42	53	22	8
2	10	49	42	22	7
3	10	77	15	11	5

Tabla 25. Eficiencias de recuento de Pu y Am en las disoluciones centelleadoras con TLA en medio HNO_3 2 M.

Disolución TLA (mL)	Disolución extractante de Am (mL)	E_{Pu} (%)	2U (%)	E_{Am} (%)	2U (%)
0.5	10	18	9	31	25
0.8	10	27	43	29	27
1	10	31	16	39	31
2	10	40	12	25	34
3	10	44	12	19	43

Al realizar las medidas con la mezcla de disoluciones, se obtuvieron unos valores de luminiscencia elevados. Esto indica que los impulsos detectados a baja energía no corresponden a los medidos como consecuencia de la desintegración radiactiva de los radionucleidos analizados, sino a fenómenos de quimiluminiscencia o fotoluminiscencia. El primero de los fenómenos se presenta cuando se desexcitan las moléculas que absorben la energía liberada en las reacciones químicas, mientras que el segundo fenómeno ocurre cuando se excitan las moléculas de soluto al ser expuesto la disolución centelleadora a una fuente de luz. Para eliminar estos fenómenos de luminiscencia no radiactiva, fue necesario esperar, al menos, 24 horas para su descenso.

Como se puede apreciar, las eficiencias de recuento de Am disminuyen conforme aumenta la concentración de TLA, en cambio, ocurre todo lo contrario con el Pu, aumentando conforme aumenta el volumen de disolución de TLA. Teniendo en cuenta estos resultados, se tomó como volumen óptimo de disolución de TLA 3 mL en medio HNO_3 0.6 M, debido a que, por un lado, aunque la eficiencia de recuento para el Am es menor (11 %) que en HNO_3 2 M (19 %), la incertidumbre de medida es considerablemente menor, y por otro lado, la eficiencia para el Pu es considerablemente mayor (78 % frente a 44 %).

3.3.1.2 Estudio de la variación en la eficiencia en función del grado de extinción de la muestra

Una vez fijados los volúmenes de las disoluciones extractantes, se ha calculado la variación de la eficiencia con la extinción. Las muestras estudiadas en esta Memoria, además de contener los isótopos de Pu emisores alfa, contienen ^{241}Pu , que es un emisor beta débil ($E_{\text{máx}}$ 20.8 keV). Debido a que el espectro de emisión de ^{241}Pu solapa con el del ^{241}Am cuando se mide por centelleo líquido bifásico, es necesario conocer su actividad para poder calcular la de ^{241}Am . Para ello se calcula previamente la eficiencia de ambos radionucleidos en la mezcla bifásica a diferentes niveles de extinción.

La medida de la variación de eficiencia con el tSIE se ha realizado tomando por separado una cantidad conocida de patrón de ^{241}Pu y otra de patrón de ^{241}Am , a los que se les ha adicionado pequeñas cantidades de CCl_4 para disminuir el valor del tSIE. En las **Figuras 27 y 28** se muestran las funciones de calibración para el ^{241}Pu y ^{241}Am . Como se observa, en el intervalo de tSIE estudiado, la eficiencia es menor conforme aumenta la extinción de la muestra. En cambio, en la **Figura 29**, dicha eficiencia de recuento para el caso del Pu alfa permanece prácticamente constante, como se puede comprobar con la tendencia de los datos y el valor de la pendiente próxima a cero. Por lo tanto, se toma como eficiencia el valor medio de todos los puntos, es decir, el 77 % (desviación máxima 0.9 %).

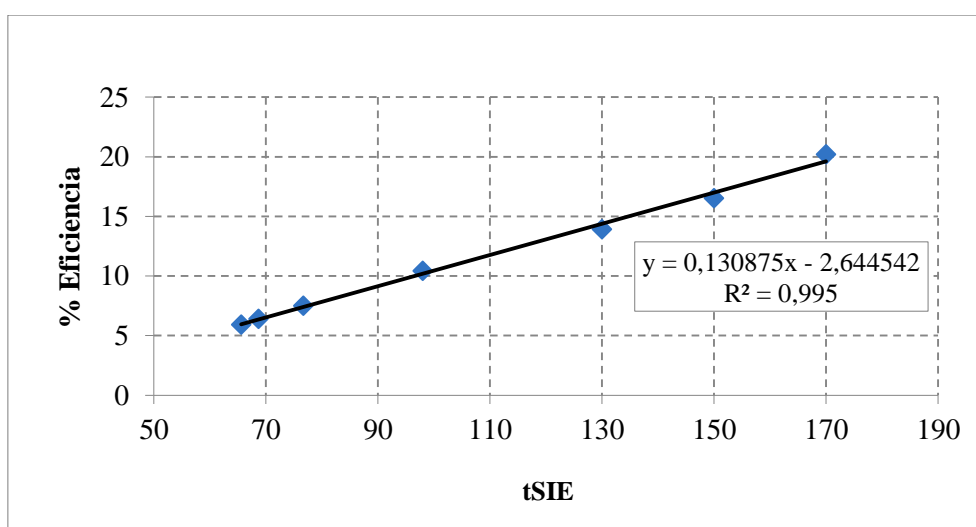


Figura 27. Recta de calibrado de ^{241}Pu en la mezcla bifásica compuesta por 3 mL de HNO_3 0.6 M, 10 mL de mezcla extractante de Am y 3 mL de disolución de TLA.

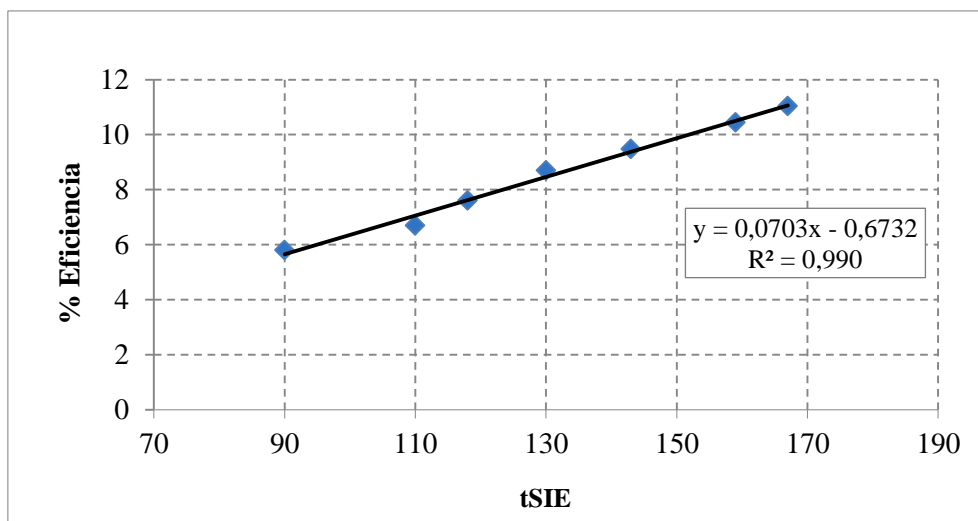


Figura 28. Recta de calibrado de ^{241}Am en la mezcla bifásica compuesta por 3 mL de HNO_3 0.6 M, 10 mL de mezcla extractante de Am y 3 mL del disolución de TLA.

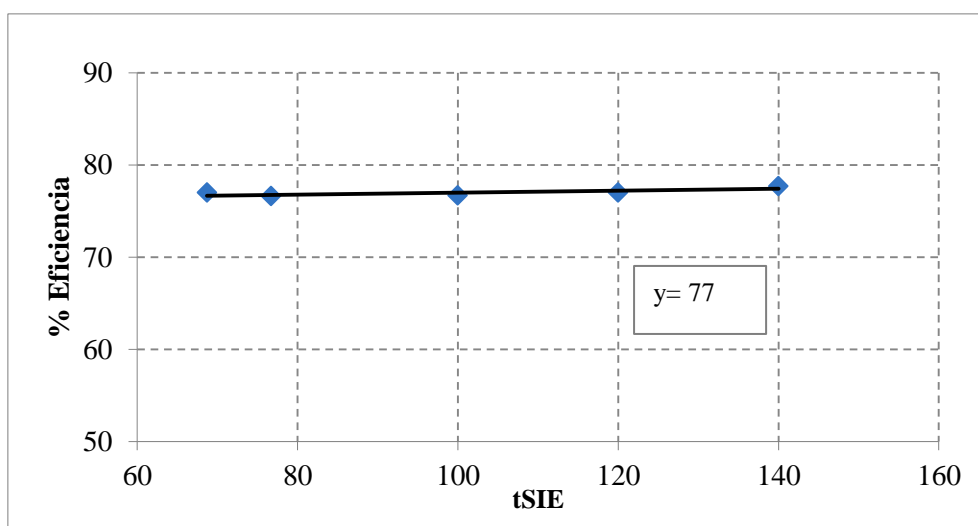


Figura 29. Variación de la eficiencia de Pu alfa en función del grado de extinción de la muestra en la mezcla bifásica compuesta por 3 mL de HNO_3 0.6 M, 10 mL de mezcla extractante de Am y 3 mL de disolución de TLA.

3.3.1.3 Determinación de Pu alfa y Am en muestras de suelo contaminado. Comparación con otras técnicas radiométricas

La determinación de la actividad de Am y Pu alfa mediante centelleo líquido bifásico, utilizando como extractante de Pu TLA, se ha llevado a cabo en 6 muestras de suelo contaminado con actividades comprendidas entre 130 y 2800 Bq de Pu y entre 30 y 560 Bq de

Am. Estas actividades se han comparado con las obtenidas por metodologías validadas como la espectrometría alfa, en el caso del Pu alfa, y la espectrometría gamma, en el caso del ^{241}Am . Los resultados obtenidos mediante las diferentes metodologías se muestran en la **Tabla 26**.

Tabla 26. Resultados de actividades de Am determinado por métodos A y B y actividades de Pu alfa total por centelleo líquido bifásico (CLB). Comparación con los resultados obtenidos por espectrometría alfa y gamma.

Muestra	$A_{\text{Pu}} \pm 2U$ (Bq) E_{alfa}	$A_{\text{Pu}} \pm 2U$ (Bq) CLB	$A_{\text{Am}} \pm 2U$ (Bq) E_{gamma}	$A_{\text{Am}} \pm 2U$ (Bq) Método A	$A_{\text{Am}} \pm 2U$ (Bq) Método B
1	136 ± 3	120 ± 20	30 ± 4	37 ± 1	46 ± 8
2	206 ± 6	90 ± 10	40 ± 5	20 ± 10	156 ± 30
3	650 ± 20	400 ± 100	110 ± 30	320 ± 40	360 ± 30
4	1250 ± 40	1260 ± 50	310 ± 40	340 ± 20	300 ± 40
5	2720 ± 80	2300 ± 300	560 ± 50	500 ± 100	560 ± 40
6	2820 ± 80	1900 ± 100	530 ± 50	840 ± 60	1450 ± 50

Las Actividades Mínimas Detectables obtenidas, según el criterio de Currie [Currie, 1968], son 0.179 Bq/g para Pu y 3.1 Bq/g para Am calculado mediante el **Método A**, con un tiempo de recuento de 300 minutos y una alícuota de 0.05 g. En el caso de la determinación de Am mediante el **Método B**, se ha considerado la AMD de este igual a la del Pu. Puesto que la actividad de Am se calcula restando a la actividad alfa total la actividad de Pu alfa, para calcular el valor de AMD de ^{241}Am habría que considerar por un lado $AMD_{\alpha\text{TOTAL}}$ y por otro AMD_{Pu} .

$$AMD_{\alpha\text{TOTAL}} = \frac{3.29}{60 \times E_{\alpha} \times u} \sqrt{\frac{CPM_{\text{blanco}}}{t_m} + \frac{CPM_{\text{blanco}}}{t_{\text{blanco}}}}$$

siendo:

u = la fracción de muestra tomada, en volumen o en peso

E_α = la eficiencia de recuento de los emisores alfa, medido por centelleo líquido convencional. Este valor es 1, como se explicó en el apartado 3.3.

t_m = Tiempo de recuento de la muestra en minutos.

t_{blanco} = Tiempo de recuento del blanco en minutos. Normalmente t_m y t_{blanco} coinciden.

CPM_{blanco} = cuentas por minuto del blanco preparado en las mismas condiciones que la muestra. Este valor suele estar comprendido entre 2 y 3 cpm, pero depende de la extinción de la muestra. Se calcula tomando los impulsos en la zona de emisión característica del pico alfa.

$$AMD_{Pu} = \frac{3.29}{60 \times E_{Pu} \times u} \sqrt{\frac{CPM_{\text{blanco}}}{t_m} + \frac{CPM_{\text{blanco}}}{t_{\text{blanco}}}}$$

siendo el valor de $E = 0.78$, calculado mediante CLB.

Con un mismo tiempo de recuento, los valores de $AMD_{\alpha TOTAL}$ son inferiores a los de AMD_{Pu} . Por todo ello y con objeto de dar un valor conservador, se asignará el valor calculado del AMD_{Pu} al valor del AMD_{241Am} .

Cuando se comparan los valores de AMD_{241Am} por ambos métodos, se observa que se obtienen valores menores con el método B, pudiéndose cuantificar actividades más bajas de este radionucleido.

A partir de los datos de la **Tabla 26**, y con el objeto de realizar una comparación de los resultados obtenidos por las distintas metodologías, se han obtenido las **Figuras 30 y 31**.

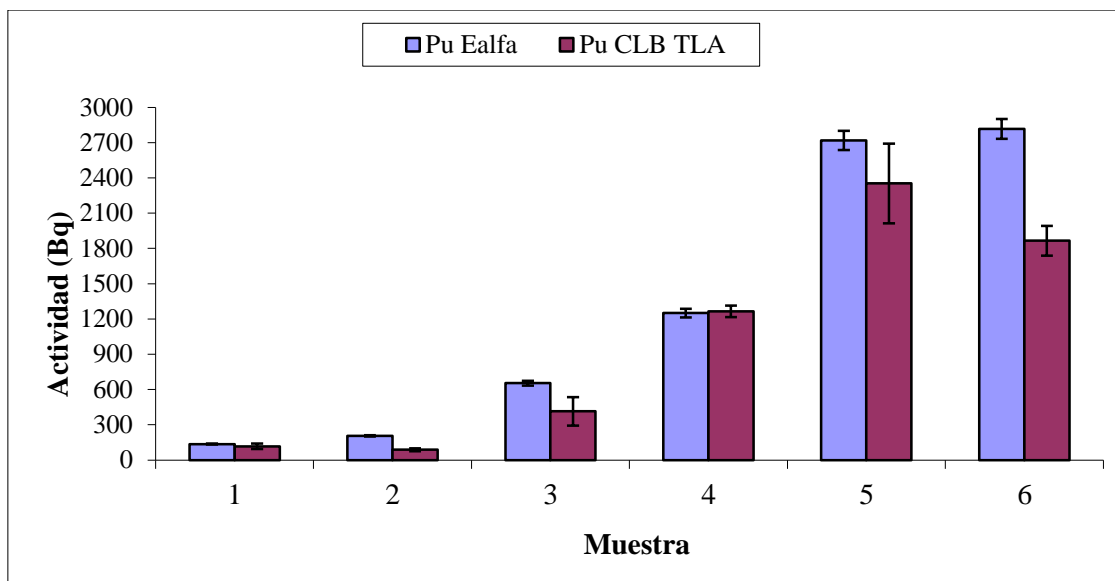


Figura 30. Pu alfa determinado mediante espectrometría alfa y por CLB utilizando una disolución centelleadora de TLA. Incertidumbre 2U.

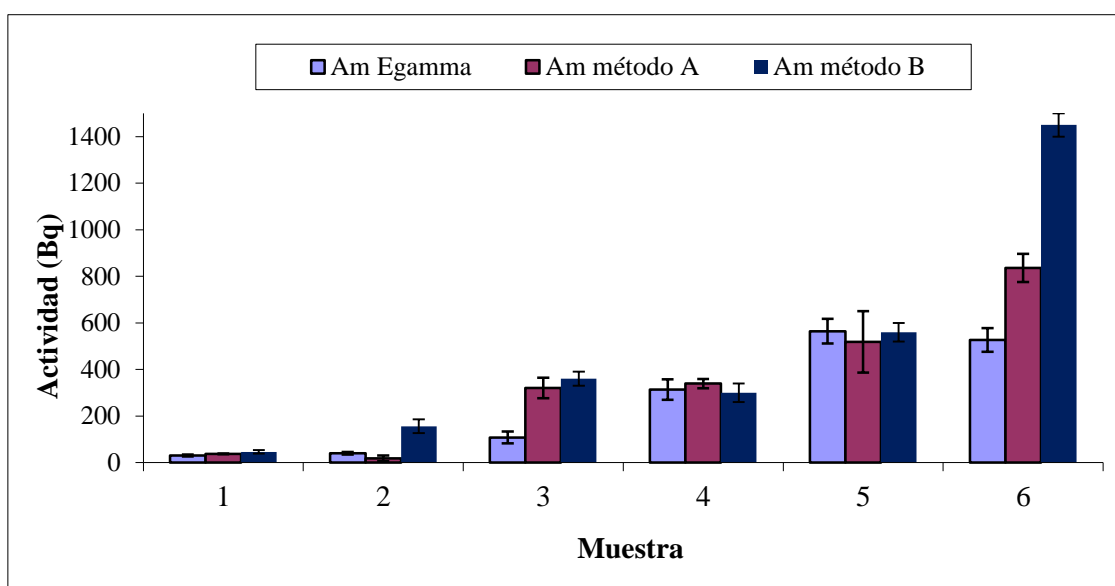


Figura 31. Am determinado por espectrometría gamma y por CLB, mediante los métodos A y B usando la disolución centelleadora de TLA. Incertidumbre 2U.

Por lo que se refiere a la actividad de Am, no existe una buena concordancia entre las actividades calculadas por los métodos A y B y las obtenidas por espectrometría gamma, siendo mayores las discrepancias obtenidas por el método B (máximas del 290 %). Con respecto a los resultados de Pu, también se obtienen unas diferencias relativas muy elevadas (máximas del 57 % en la muestra 2).

Analizando los resultados en conjunto, la actividad de Pu calculada por el método desarrollado es inferior a la comparada con el método de referencia, y puesto que para el cálculo de la actividad de Am por el método B se requiere de dicho dato para sustraerlo de la actividad alfa total, la actividad de Am así obtenida es por tanto superior a la calculada por espectrometría gamma. Este hecho podría indicar que parte del Pu difunde a la fase donde se determina Am, determinándose éste por exceso y por defecto el Pu.

Debido a que los resultados obtenidos en las muestras de suelo no se consideran buenos, se decidió no ensayar la determinación de ambos radionucleidos en las muestras complejas, como los frotis.

3.3.2 Octil(fenil)-N,N-diisobutilcarbamoilmetilfosfina (CMPO)

3.3.2.1 Cálculo de la eficiencia en función de las proporciones de las mezclas centelleadoras y la concentración ácida del medio

La proporción óptima de mezcla para la determinación de Pu y Am, descrito en el apartado **2.3.4 b)**, se ha fijado una vez determinadas las eficiencias de recuento de cada radionucleido.

Al estudiar los resultados obtenidos con todas las proporciones centelleadoras analizadas se observa que el Am se reparte en las dos fases, siendo mayor el porcentaje que pasa a la disolución de CMPO cuanto mayor es el volumen de esta disolución en la mezcla bifásica. Como se muestra en la **Figura 32**, a medida que aumenta la concentración de CMPO se obtienen un mayor número de impulsos en la zona donde se mide el Pu alfa

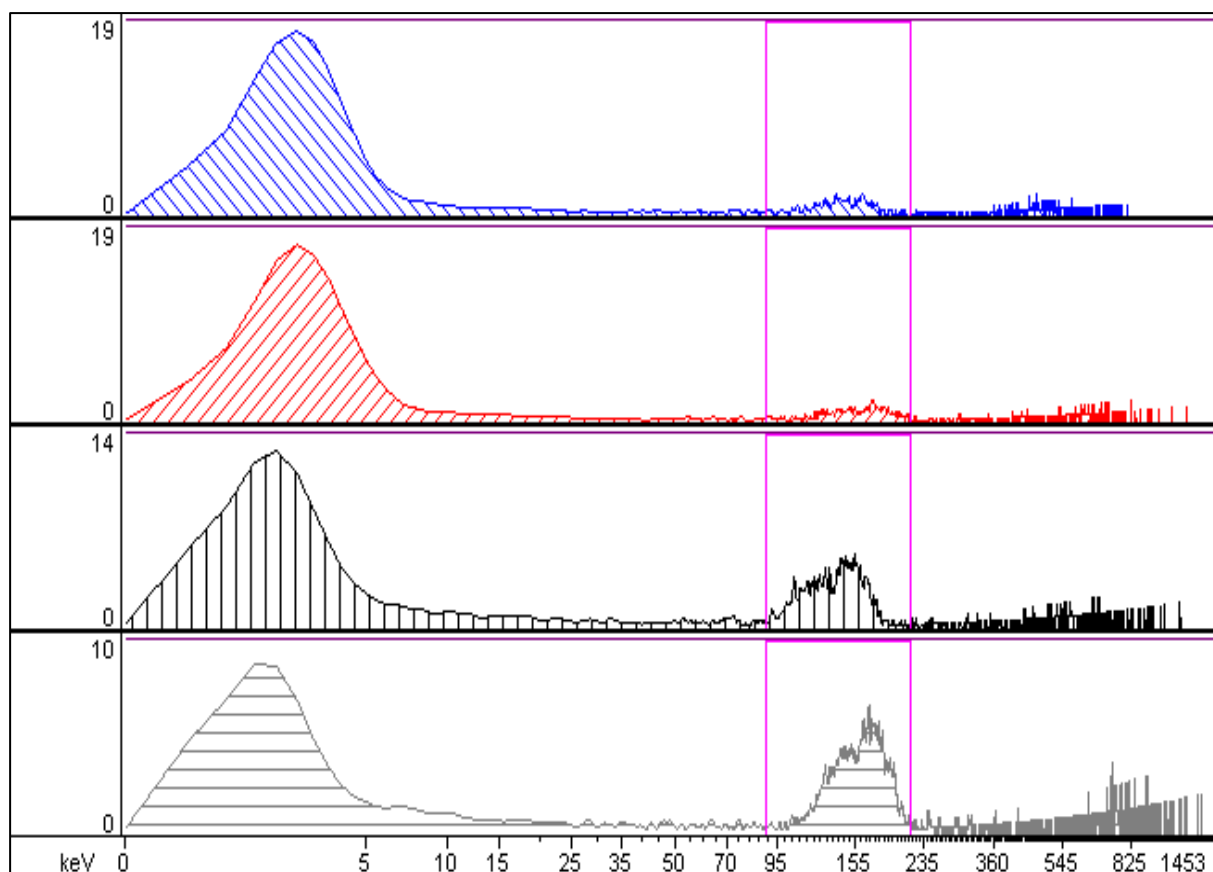


Figura 32. Espectros de ^{241}Am en la mezcla bifásica con 0.5 (azul), 0.8 (rojo), 1 (negro) y 2 mL (gris) de disolución de CMPO y 10 mL de disolución extractante de Am en HCl 1 M.

En las **Tablas 27-31** se muestran las eficiencias de Am, tanto en el rango de 0-10 keV como en la zona típica de emisión del Pu alfa (70-200 keV), y Pu en las disoluciones centelleadoras que contienen CMPO y CMPO+TBP en diferentes medios.

Tabla 27. Eficiencias de Pu y Am en las disoluciones centelleadoras con CMPO en medio HCl 1 M.

Disolución CMPO (mL)	Disolución extractante Am (mL)	E _{Pu} (%)	2U (%)	E _{Am} (%) 0-10 keV	2U (%)	E _{Am} (%) 70-200 keV	2U (%)
0.5	10	66	5	55	18	4	5
0.8	10	72	35	58	15	4	5
1	10	85	5	35	5	10	6
2	10	95	2	21	20	15	5
3	10	94	1	8	37	33	5

Tabla 28. Eficiencias de Pu y Am en las disoluciones centelleadoras con CMPO en medio HNO₃ 0.6 M.

Disolución CMPO (mL)	Disolución extractante Am (mL)	E _{Pu} (%)	2U (%)	E _{Am} (%) 0-10 keV	2U (%)	E _{Am} (%) 70-200 keV	2U (%)
0.5	10	31	6	60	12	5	5
0.8	10	65	2	46	5	12	5
1	10	73	7	37	14	19	5
2	10	87	2	11	2	42	5
3	10	92	2	3	1	62	5

Tabla 29. Eficiencias de Pu y Am en las disoluciones centelleadoras con CMPO en medio HCl 3 M.

Disolución CMPO (mL)	Disolución extractante Am (mL)	E _{Pu} (%)	2U (%)	E _{Am} (%) 0-10 keV	2U (%)	E _{Am} (%) 70-200 keV	2U (%)
0.5	10	48	7	48	2	1	5
0.8	10	67	2	34	7	4	5
1	10	78	7	29	3	5	3
2	10	89	1	18	2	11	3
3	10	96	1	9	1	29	6

Tabla 30. Eficiencias de Pu y Am en las disoluciones centelleadoras CMPO + TBP en medio HCl 1 M.

Disolución CMPO (mL)	Disolución extractante Am (mL)	E _{Pu} (%)	2U (%)	E _{Am} (%) 0-10 keV	2U (%)	E _{Am} (%) 70-200 keV	2U (%)
0.5	10	40	6	62	7	--	--
0.8	10	56	17	46	5	5	3
1	10	75	5	38	4	15	7
2	10	89	5	19	2	32	6
3	10	94	3	12	9	53	8

Tabla 31. Eficiencias de Pu y Am en las disoluciones centelleadoras CMPO + TBP con en medio HCl 3 M.

Disolución CMPO (mL)	Disolución extractante Am (mL)	E _{Pu} (%)	2U (%)	E _{Am} (%) 0-10 keV	2U (%)	E _{Am} (%) 70-200 keV	2U (%)
0.5	10	29	2	48	8	2	5
0.8	10	42	2	42	9	4	6
1	10	49	3	36	5	4	5
2	10	63	3	15	5	22	5
3	10	66	2	6	5	44	5

Si se comparan los resultados obtenidos en medio clorhídrico con el extractante CMPO y CMPO con TBP, se observa unas eficiencias de Pu mayores en la disolución que no contiene TBP y un porcentaje de impulsos medidos de Am en la zona de emisión de Pu menor, siendo por tanto la primera disolución la más adecuada para realizar las medidas.

Como se puede deducir de los datos de las eficiencias indicados en las **Tablas 27, 28 y 29**, se detectan un mayor número de impulsos de Am en la zona de altas energías en medio HNO₃ 0.6 M que en medio HCl 1 M y HCl 3 M, lo que está de acuerdo con los datos bibliográficos encontrados e indica que el Am tiene una mayor afinidad por el CMPO en medio nítrico que en medio clorhídrico, por este motivo solo se ensaya en medio HCl con la mezcla CMPO+TBP. Por tanto, se ha elegido como la mejor mezcla para realizar la determinación de Pu y Am la compuesta por 0.8 mL de disolución de CMPO 0.2 M + 10 mL de disolución centelleadora de Am en medio HCl 1 M. Dicha composición se ha tomado como óptima puesto que los impulsos de Am que aparecen en la región donde se va a determinar el Pu se consideran despreciables (<5 %) y se obtiene, tanto para el Pu como para el Am, una alta eficiencia de recuento.

3.3.2.2 Estudio de la variación en la eficiencia en función del grado de extinción de la muestra.

Al analizar la variación de la eficiencia con la extinción se obtiene, tanto para ^{241}Pu como para ^{241}Am , un comportamiento no esperado, pues no disminuye gradualmente a medida que aumentaba la extinción, sino que el comportamiento es aleatorio. Este hecho hace que no se pueda determinar la actividad de ^{241}Am mediante el **Método A**, calculando la eficiencia de recuento a un valor de extinción determinado. En cambio, si es posible su determinación mediante el **Método B**.

Cuando se analizó la variación de la eficiencia de Pu alfa con la extinción se comprobó que permanecía prácticamente constante, siendo por tanto independiente del valor de tSIE de la muestra, como ocurría con el anterior extractante analizado (TLA). Por lo tanto, para calcular la actividad, los impulsos medidos en la zona típica de emisión de Pu alfa se corrigen por el valor medio obtenido, 72 % (desviación máxima del 1.6 %).

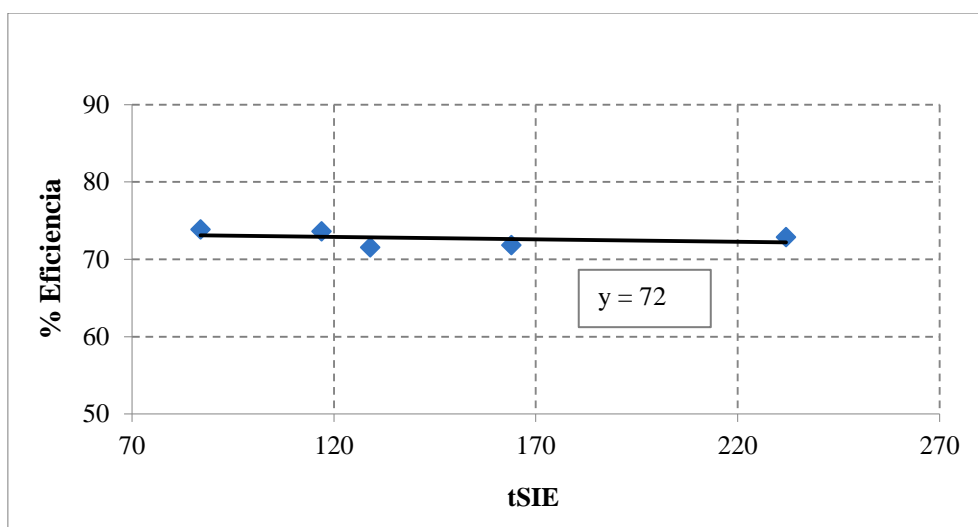


Figura 33. Variación de la eficiencia de recuento del Pu alfa en función del grado de extinción de la muestra en la disolución bifásica compuesta por 0.8 mL de CMPO.

3.3.2.3 Determinación de Pu alfa y Am en muestras de suelo contaminado. Comparación con otras técnicas radiométricas

La determinación de la actividad de Am y Pu alfa mediante centelleo líquido bifásico, utilizando como extractante de Pu el compuesto CMPO, se ha llevado a cabo en seis muestras de actividades comprendidas entre 130 y 2800 Bq de Pu y entre 30 y 560 Bq de Am. En la **Tabla 32** se muestran los resultados obtenidos.

Tabla 32. Resultados de actividades de Am y Pu alfa total medidos por centelleo líquido bifásico y por espectrometría alfa y gamma.

Muestra	$A_{Pu} \pm 2U$ (Bq) E_{alfa}	$A_{Pu} \pm 2U$ (Bq) CLB	$A_{Am} \pm 2U$ (Bq) E_{gamma}	$A_{Am} \pm 2U$ (Bq) Método B
1	107 ± 3	130 ± 6	32 ± 3	37 ± 6
2	150 ± 6	210 ± 20	36 ± 5	32 ± 4
3	440 ± 20	660 ± 40	110 ± 9	101 ± 6
4	1250 ± 40	1300 ± 200	350 ± 40	540 ± 70
5	2210 ± 70	2700 ± 300	530 ± 40	560 ± 60
6	2290 ± 70	2800 ± 100	540 ± 40	560 ± 30

Las Actividades Mínimas Detectables, calculadas siguiendo el criterio de Currie, en estas muestras utilizando como extractante el CMPO son 0.248 Bq, tanto para Pu como para Am, tomando una alícuota de 0.05 g de muestra y un tiempo de recuento de 300 minutos.

A partir de los datos que se recogen en la **Tabla 32**, y con el objeto de realizar una comparación de los resultados obtenidos con las distintas metodologías, se han elaborado las **Figuras 34 y 35**.

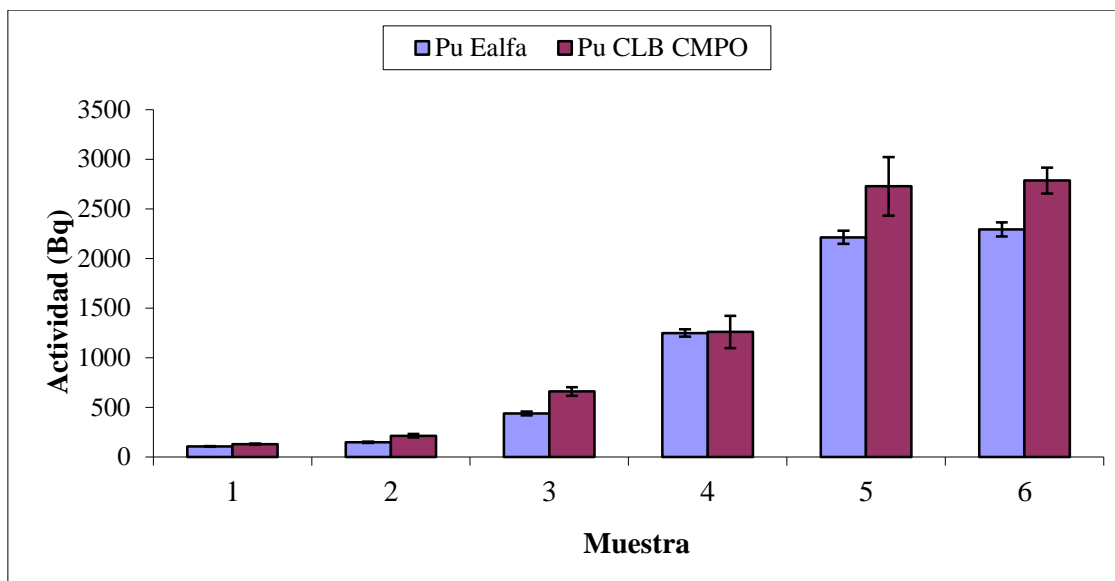


Figura 34. Pu determinado mediante espectrometría alfa y mediante CLB. Incertidumbre 2U.

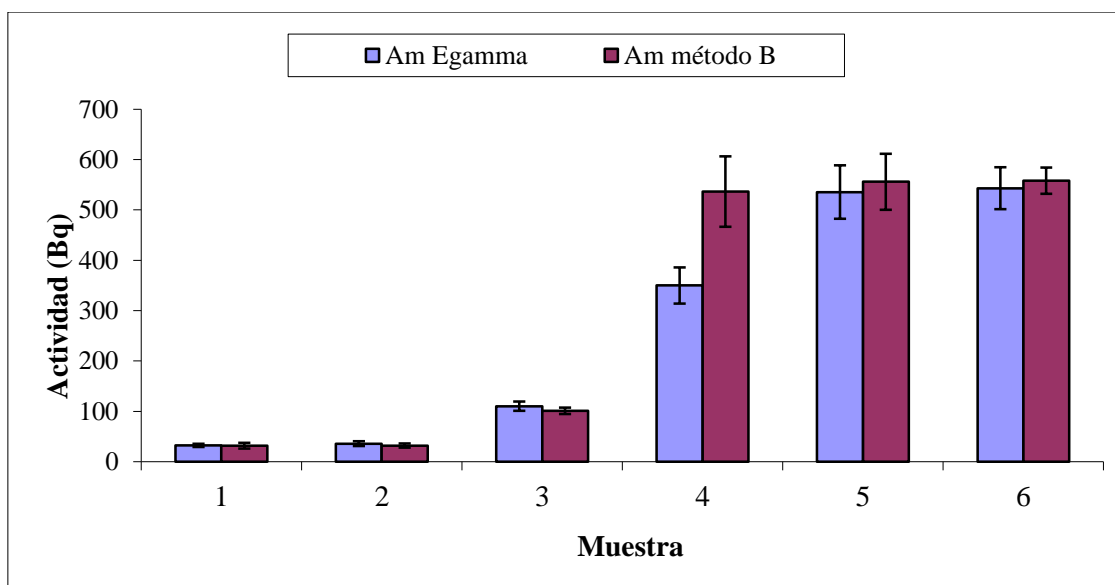


Figura 35. ^{241}Am determinado mediante espectrometría gamma y mediante CLB. Incertidumbre 2U.

Como se observa en la **Figura 34** no se consiguen unos resultados concordantes de Pu en cinco de las seis muestras analizadas, en cambio, los resultados de Am son bastante coincidentes, a excepción de la muestra 4, donde las discrepancias entre ambos datos son del 54 %. Como las actividades de Pu obtenidas mediante CLB son siempre superiores a las analizadas mediante espectrometría alfa, se pensó que este hecho podría deberse al porcentaje

de Am (4 %) que se encuentra en la fase del Pu, y que no se había tenido en cuenta por considerarlo despreciable. Por ello, se calcularon de nuevo las actividades de Pu teniendo en cuenta dicho valor. A pesar de ello, los resultados obtenidos apenas difieren debido a la baja actividad de Am presente en las muestras.

Debido a que los resultados obtenidos en las muestras de suelo no se consideran aceptables, se decidió no aplicar la metodología a las muestras de frotis con el extractante CMPO.

3.3.3 Aliquat 336

3.3.3.1 Cálculo de la eficiencia en función de las proporciones de las mezclas centelleadoras y la concentración ácida del medio.

La proporción de mezcla para la determinación de la actividad de Pu y Am, descrito anteriormente (**apdo 2.3.4 c**), se ha fijado una vez determinada las eficiencias en las diferentes mezclas centelleadoras que contienen el compuesto Aliquat 336. Dicha eficiencia se calcula de la misma manera que en el caso del extractante TLA, expuesto en el apartado 3.3.1.1. En la **Tabla 33** se han resumido los valores de las eficiencias obtenidas en medio HNO_3 0.6 M en diferentes mezclas centelleadoras variando el volumen de la disolución de Aliquat 336, mientras que en la **Tabla 34** se muestran los valores de las eficiencias en medio HNO_3 2 M. Se ha tomado como mezcla centelleadora óptima la formada por 10 mL de disolución extractante de Am y 2 mL de la disolución extractante de Pu que contiene Aliquat 336, en medio HNO_3 0.6 M. Se optó por tomar el medio más diluido para realizar las medidas, porque aún obteniéndose unos resultados mayores de eficiencias de Pu en medio HNO_3 2 M, las incertidumbres de medida de ^{241}Am en el medio HNO_3 0.6 M son considerablemente más bajas (factor 6).

Tabla 33. Valores de eficiencia para patrones de Am y Pu en función del volumen de disolución centelleadora en medio HNO₃ 0.6 M.

Disolución Aliquat 336 (mL)	Disolución extractante Am (mL)	E _{Pu} (%)	2U (%)	E _{Am} (%)	2U (%)
0.5	10	14	10	31	10
0.8	10	19	11	26	10
1	10	12	15	24	5
2	10	81	5	12	5
3	10	82	5	5	5

Tabla 34. Valores de eficiencia para patrones de Am y Pu en función del volumen de disolución centelleadora en medio HNO₃ 2 M.

Disolución Aliquat 336 (mL)	Disolución extractante Am (mL)	E _{Pu} (%)	2U (%)	E _{Am} (%)	2U (%)
0.5	10	16	10	19	20
0.8	10	41	11	17	20
1	10	57	15	18	25
2	10	88	5	11	30
3	10	86	5	6	30

3.3.3.2 Estudio de la variación en la eficiencia en función del grado de extinción de la muestra.

El procedimiento para el cálculo de la eficiencia de recuento variando el grado de extinción de la muestra se ha realizado como se ha explicado en el apartado 3.3.1.2. Los resultados obtenidos se muestran en las **Figuras 36 y 37**.

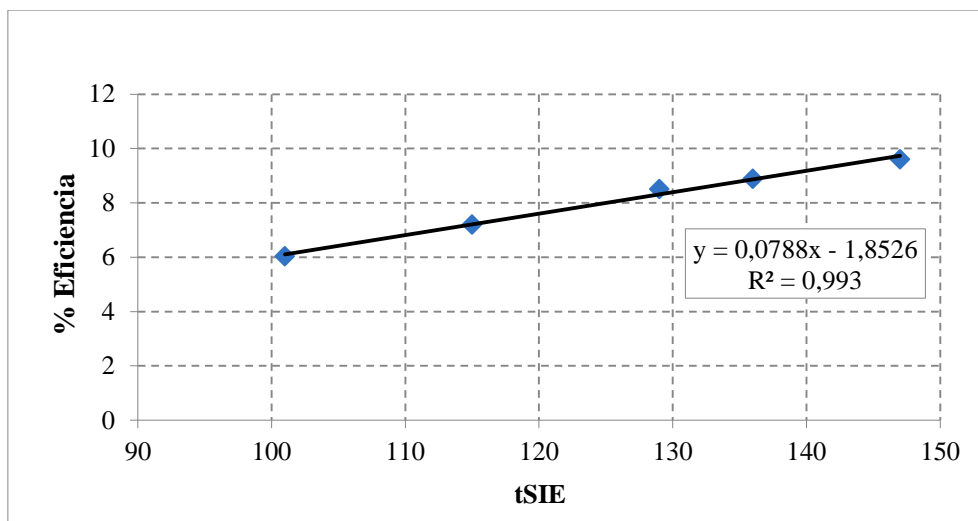


Figura 36. Recta de calibrado de ^{241}Am en la mezcla bifásica compuesta por 10 mL de la disolución extractante de Am y 2 mL de la disolución de Aliquat 336 en medio HNO_3 0.6 M.

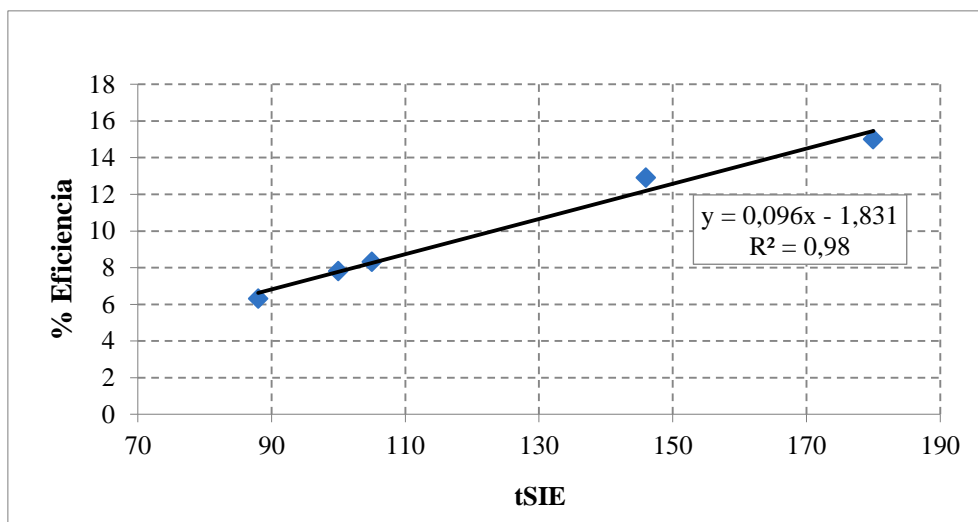


Figura 37. Recta de calibrado de ^{241}Pu en la mezcla bifásica compuesta por 10 mL de la disolución extractante de Am y 2 mL de la disolución de Aliquat 336 en medio HNO_3 0.6 M.

La eficiencia para el Pu alfa, en la proporción elegida como óptima, no varía en el rango de extinción estudiado, por lo tanto, la eficiencia media de recuento en esta mezcla bifásica es del 81 % (desviación máxima del 0.3 %), independientemente del valor de tSIE, tal y como se muestra en la **Figura 38**.

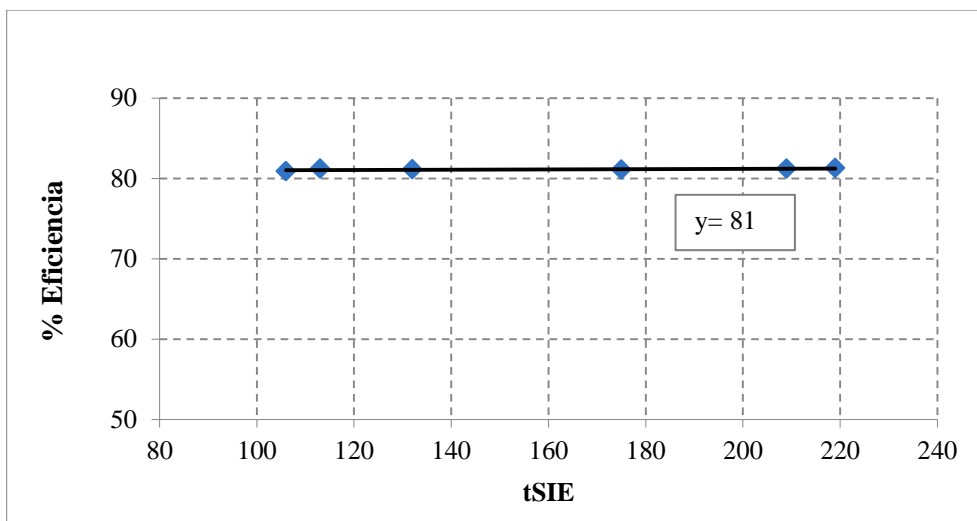


Figura 38. Variación de la eficiencia de Pu alfa a diferentes valores de extinción en la mezcla bifásica compuesta por 10 mL de la disolución extractante de Am y 2 mL de la disolución de Aliquat 336 en medio HNO_3 0.6 M.

3.3.3.3 Determinación de Pu alfa y Am en muestras de suelo contaminado. Comparación con otras técnicas radiométricas.

La determinación de la actividad de Pu alfa y Am mediante centelleo líquido bifásico, utilizando como extractante de Pu el Aliquat 336, se ha llevado a cabo en seis muestras, con actividades comprendidas entre 230 y 1700 Bq de Pu y entre 55 y 470 Bq de Am. En la **Tabla 35** se han resumido los resultados obtenidos en las determinaciones, observándose datos muy aceptables tanto para Am como para Pu cuando se comparan con las otras dos técnicas de medida utilizadas.

Tabla 35. Resultados de actividades de Am y Pu total medidos por centelleo líquido bifásico (Aliquat 336) y por espectrometría alfa y gamma.

Muestra	$A_{Pu} \pm 2U$ (Bq) E_{alfa}	$A_{Pu} \pm 2U$ (Bq) CLB (Bq)	$A_{Am} \pm 2U$ (Bq) E_{gamma}	$A_{Am} \pm 2U$ (Bq) Método A	$A_{Am} \pm 2U$ (Bq) Método B
1	230 ± 20	227 ± 7	55 ± 6	40 ± 10	60 ± 20
2	260 ± 30	270 ± 10	56 ± 5	60 ± 2	46 ± 7
3	550 ± 60	600 ± 100	120 ± 10	120 ± 30	120 ± 20
4	700 ± 100	600 ± 100	160 ± 20	170 ± 20	160 ± 30
5	1100 ± 200	1320 ± 90	230 ± 20	300 ± 100	170 ± 40
6	1690 ± 70	1700 ± 50	470 ± 50	580 ± 30	460 ± 50

Las Actividades Mínimas Detectables obtenidas según el criterio de Currie son 0.191 Bq/g para Pu y 3.35 Bq/g para Am según el **Método A** y 0.191 Bq/g para ambos radionucleidos, según el **Método B**, para un tiempo de recuento de 300 minutos y una alícuota de 0.05 g.

Con el objeto de realizar una comparación de los resultados obtenidos por las distintas metodologías ensayadas, se han elaborado las **Figuras 39 y 40**. En ellas se puede apreciar que las incertidumbres de medida son mayores para los datos de Am que para los de Pu, puesto que hay que tener en cuenta que el cálculo depende de varias determinaciones (impulsos de 0-10 keV y actividad de ^{241}Pu en el caso del Método A y actividad alfa total y actividad de Pu alfa, en el caso del Método B) siendo la incertidumbre final la combinación de incertidumbres de cada medida. Con respecto a la concordancia de los datos, se obtienen mejores resultados en las medidas de Pu que las de Am, siendo las discrepancias máximas encontradas de un 43 y 35 % para el Am mediante el método A y B respectivamente, y un 21 % para Pu. Todos los valores obtenidos, excepto la actividad calculada de Am en la muestra 6 mediante el método A, están dentro del intervalo de actividades calculadas por las técnicas de referencia. Con respecto a las actividades de Am calculadas mediante el método B, los resultados que se obtienen están más próximos a los medidos mediante espectrometría gamma. Esto es debido a

la buena concordancia de los valores de Pu alfa obtenidos mediante la técnica desarrollada, necesarios para su cálculo.

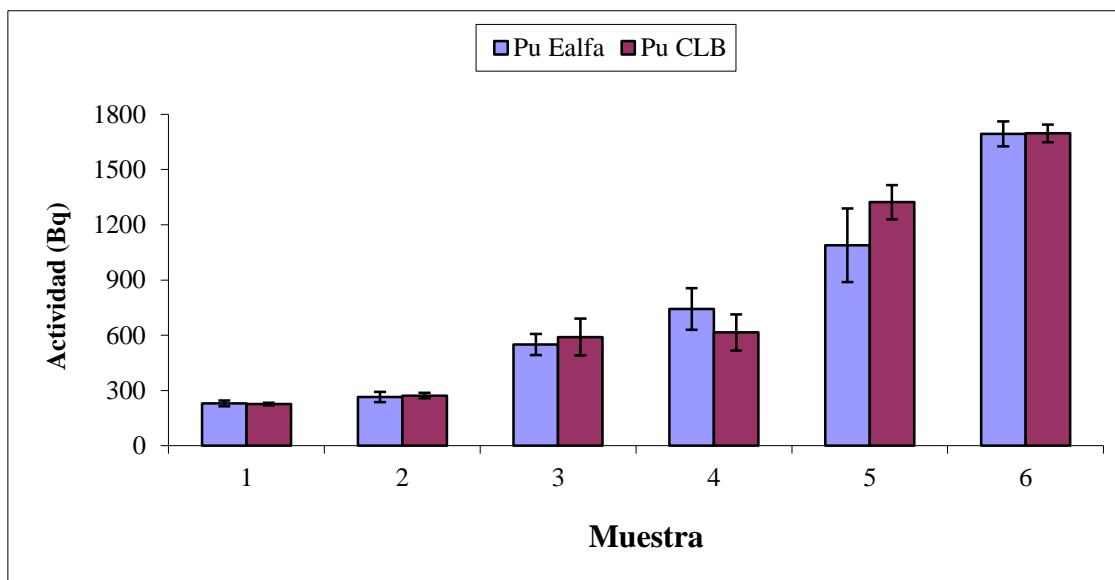


Figura 39. Determinación de Pu mediante espectrometría alfa y mediante CLB. Incertidumbre 2U.

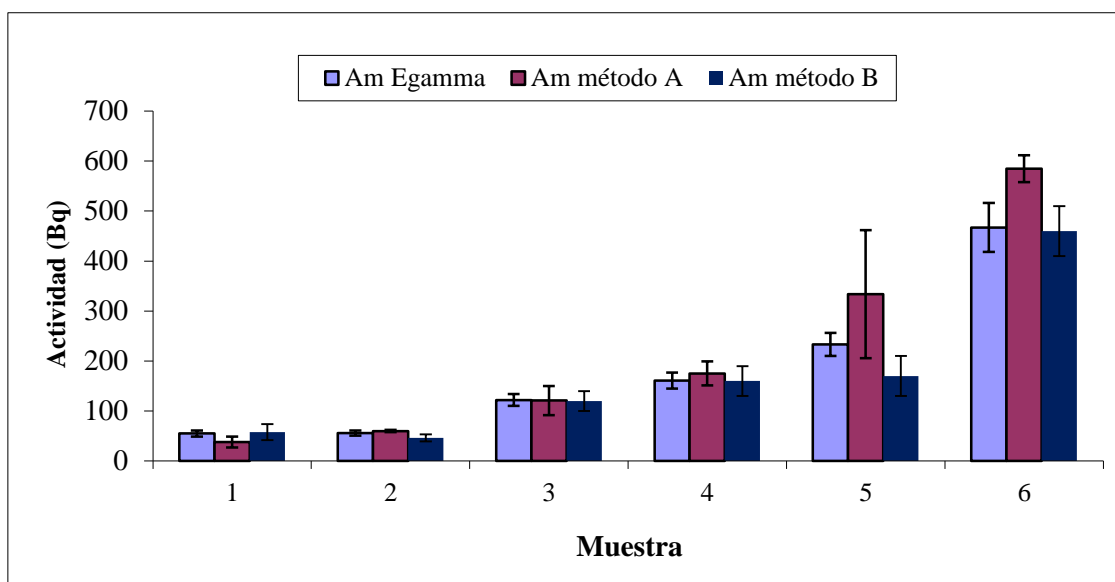


Figura 40. Determinación de Am mediante espectrometría gamma y mediante los métodos A y B. Incertidumbre 2U.

3.3.4 Tri-n-octilamina (TOA)

3.3.4.1 Cálculo de la eficiencia en función de las proporciones de las mezclas centelleadoras y la concentración ácida del medio

La proporción óptima de mezcla de disoluciones para la determinación de Pu y Am con el extractante TOA, descrito en el apartado **2.3.4 d)**, se ha fijado una vez determinadas las eficiencias con las diferentes proporciones de las disoluciones centelleadoras. Los cálculos se han realizado de la misma manera que en el caso de los extractantes anteriores. En las **Tablas 36 y 37** se han resumido los valores de eficiencia de recuento obtenidos para los distintos volúmenes estudiados.

Tabla 36. Eficiencias de Pu y Am en las mezclas centelleadoras que contienen TOA en medio HNO_3 0.6 M.

Disolución TOA (mL)	Disolución extractante Am (mL)	E_{Pu} (%)	2U (%)	E_{Am} (%)	2U (%)
0.5	10	--	--	21	10
0.8	10	--	--	19	5
1	10	27	16	16	4
2	10	45	10	9	28
3	10	81	2	6	11

Tabla 37. Eficiencias de Pu y Am en las mezclas centelleadoras que contienen TOA en medio HNO_3 2 M.

Disolución TOA (mL)	Disolución extractante Am (mL)	E_{Pu} (%)	2U (%)	E_{Am} (%)	2U (%)
0.5	10	--	--	14	20
0.8	10	--	--	12	19
1	10	33	3	8	25
2	10	50	18	5	24
3	10	64	22	4	50

Como puede observarse en las tablas, no se detectó actividad por encima del fondo en la zona típica de emisión de Pu por centelleo líquido bifásico, siendo el valor de la eficiencia de recuento nula para 0.5 y 0.8 mL de disolución de TOA, tanto en HNO_3 0.6 M como en HNO_3 2 M. Teniendo en cuenta los resultados obtenidos se ha tomado como mejor mezcla para hacer la determinación de los radionucleidos de interés la formada por 3 mL de disolución de TOA en medio HNO_3 0.6 M, en la que se obtiene una eficiencia de recuento elevada para el Pu, aunque bastante baja para el Am, pero con una incertidumbre asociada de medida no muy elevada.

3.3.4.2 Estudio de la variación en la eficiencia en la mezcla centelleadora en función del grado de extinción de la muestra

El procedimiento para el cálculo de la eficiencia variando el grado de extinción de la muestra se ha realizado como se ha indicado en el apartado 3.3.1.2. Los resultados obtenidos se muestran en las **Figuras 41 y 42**.

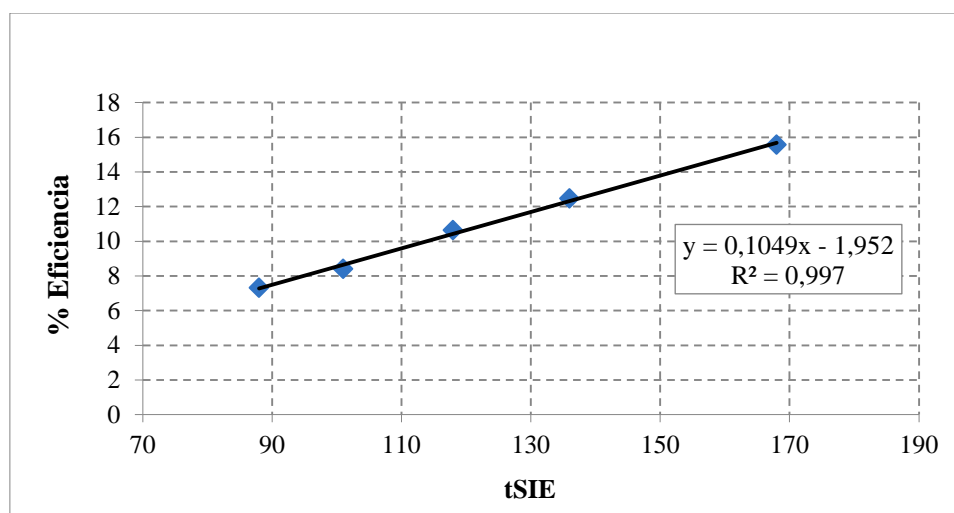


Figura 41. Recta de calibrado de ^{241}Pu en la mezcla bifásica compuesta por 3 mL de HNO_3 0.6 M, 10 mL de disolución extractante de Am y 3 mL de disolución de TOA.

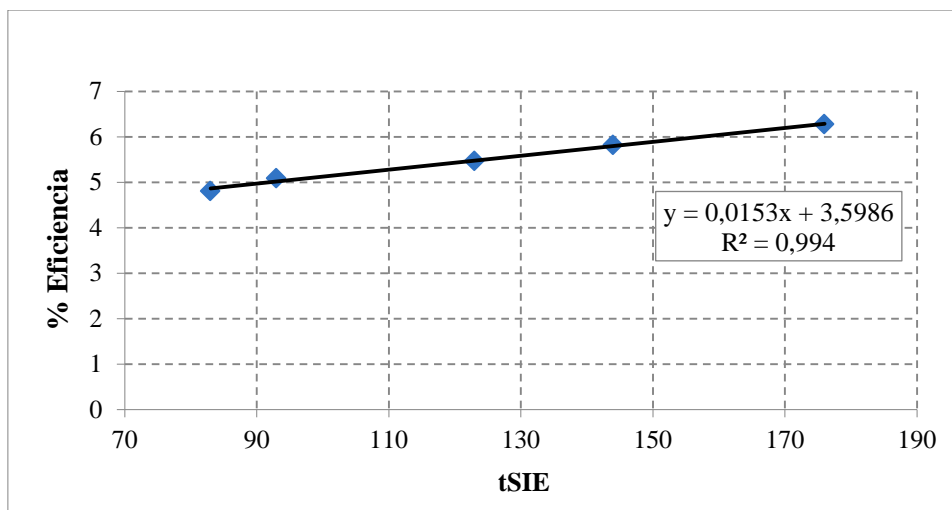


Figura 42. Recta de calibrado de ^{241}Am en la mezcla bifásica compuesta por 3 mL de HNO_3 0.6 M, 10 mL de disolución extractante de Am y 3 mL de disolución de TOA.

Aunque la variación en la eficiencia de Pu alfa es solo de un 3 % en el rango de tSIE estudiado, dado que los datos siguen una tendencia, para el cálculo de las actividades se ha tenido en cuenta las eficiencias obtenidas a partir de la curva de calibrado (**Figura 43**).

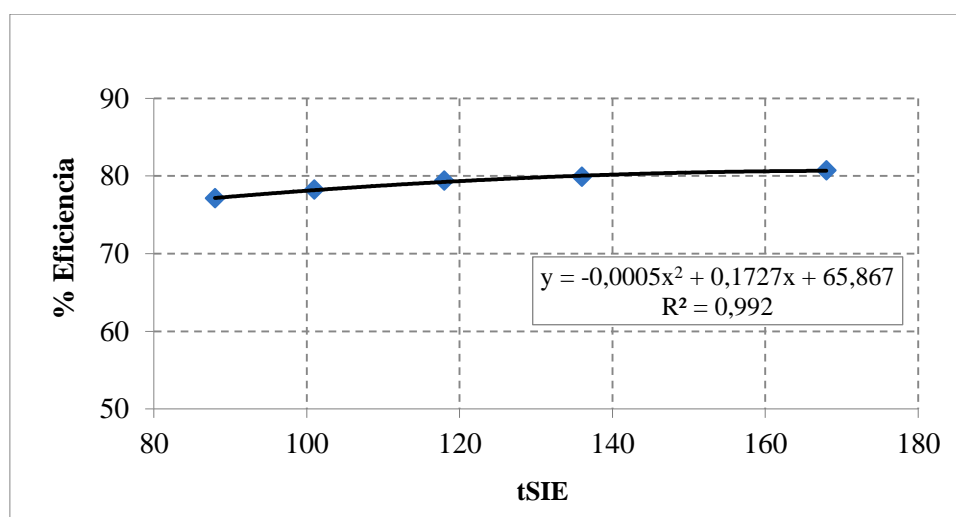


Figura 43. Variación de la eficiencia de Pu alfa con la extinción en la mezcla bifásica.

3.3.4.3 Determinación de Pu alfa y Am en muestras de suelo contaminado. Comparación con otras técnicas radiométricas

La determinación de la actividad de Am y Pu total mediante centelleo líquido bifásico, utilizando como extractante de Pu la disolución de TOA, se ha llevado a cabo en seis muestras, con actividades comprendidas entre 90 y 1800 Bq de Pu y entre 35 y 400 Bq de Am. En la **Tabla 38** se han resumido los resultados obtenidos, observándose resultados concordantes tanto para Am como para Pu cuando se comparan con las otras dos técnicas de medida.

Tabla 38. Resultados de actividades de Am y Pu alfa total medidos por centelleo líquido bifásico y por espectrometría alfa y gamma. Incertidumbre 2U.

Muestra	$A_{Pu} \pm 2U$ (Bq) E_{alfa}	$A_{Pu} \pm 2U$ (Bq) CLB	$A_{Am} \pm 2U$ (Bq) E_{gamma}	$A_{Am} \pm 2U$ (Bq) Método A	$A_{Am} \pm 2U$ (Bq) Método B
1	89 ± 3	99 ± 5	21 ± 2	20 ± 8	17 ± 3
2	133 ± 4	126 ± 4	30 ± 3	50 ± 20	36 ± 4
3	137 ± 8	120 ± 5	35 ± 3	31 ± 4	32 ± 3
4	240 ± 10	240 ± 25	59 ± 6	70 ± 20	64 ± 4
5	260 ± 10	253 ± 9	59 ± 2	50 ± 20	66 ± 5
6	1720 ± 70	1720 ± 60	390 ± 20	390 ± 40	410 ± 20

Las Actividades Mínimas Detectables obtenidas, según el criterio de Currie, son 0.191 Bq/g para Pu y 6.93 Bq/g para ^{241}Am mediante el método A y 0.191 Bq/g para ambos radionucleidos calculadas mediante el método B, para un tiempo de recuento de 300 minutos y una alícuota de 0.05 g.

A partir de estos datos, y con el objeto de realizar una comparación de los resultados obtenidos por las distintas metodologías utilizadas, se han elaborado las **Figuras 44 y 45**.

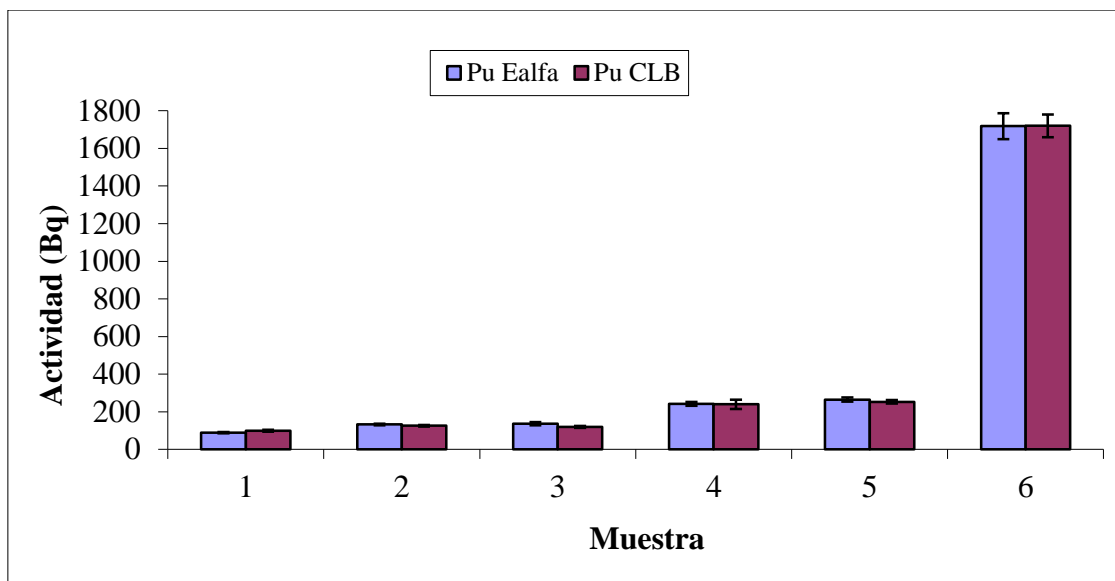


Figura 44. Actividad de Pu determinada mediante espectrometría alfa y CLB. Incertidumbre 2U.

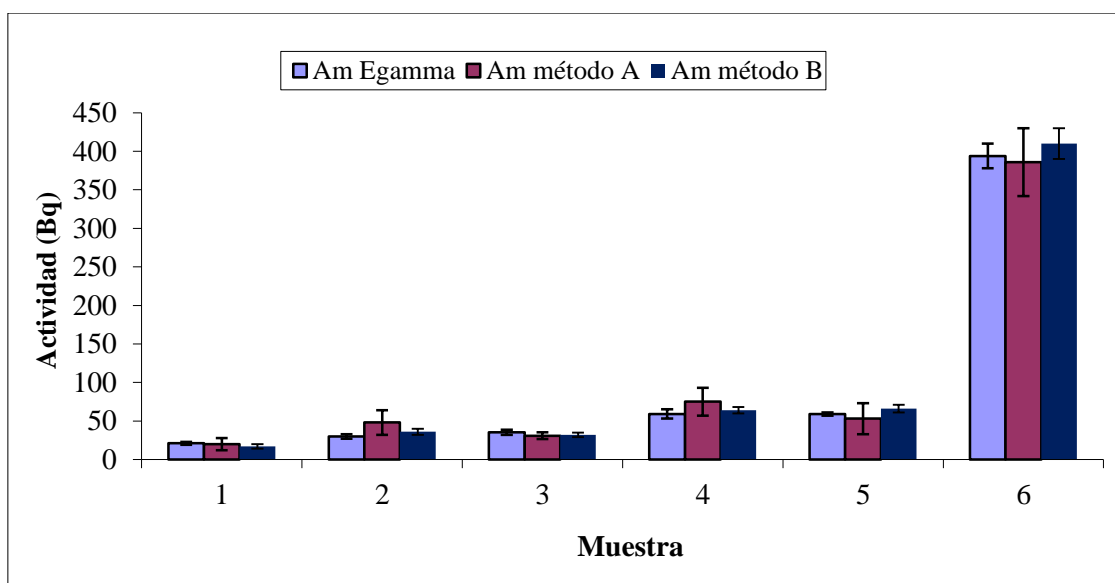


Figura 45. Determinación de Am mediante espectrometría gamma y mediante los métodos A y B. Incertidumbre 2U.

Como se puede apreciar en ambas figuras, los resultados, tanto de Pu como de Am, muestran comportamientos muy similares y concordantes con los obtenidos por las técnicas de referencia. Como ocurre con los demás extractantes, las incertidumbres de los resultados de Am mediante el método A son superiores a las obtenidas en los resultados de Pu. Del

mismo modo se consiguen muy buenos resultados en las actividades de Am calculadas mediante el método B.

3.3.4.4 Determinación de la actividad de Am+Cm y Pu en muestras de frotis procedentes de la piscina de la Central Nuclear de José Cabrera

Debido a los buenos resultados obtenidos con este extractante en las muestras de suelo contaminado, se procedió a determinar la actividad de los radionucleidos de interés en muestras de frotis. Se analizaron cinco muestras procedentes de la piscina del reactor de la Central Nuclear de José Cabrera, a las que se les aplicó los procesos de eliminación de interferentes anteriormente descritos. Al analizar una fracción de la muestra descontaminada, se observó que en dicho proceso no se consiguió eliminar la totalidad de los radionucleidos interferentes. Ante esta situación, la determinación de Pu alfa se pudo llevar a cabo sin ningún problema, puesto que los elementos que permanecían junto con los de interés emitían a baja energía, sin embargo, el cálculo de la actividad de ^{241}Am mediante el método A, dio lugar a actividades negativas para dicho radionucleido, debido a una sobreestimación de la actividad de ^{241}Pu , calculada mediante centelleo líquido convencional, como consecuencia de la presencia de radionucleidos como ^{55}Fe , ^{60}Co , ^{63}Ni , $^{93\text{m}}\text{Nb}$ y/o ^{94}Nb . Aunque la descontaminación de estos elementos fue superior al 95 %, la actividad remanente es significativa, debido a que la actividad inicial es muy elevada. Esto hace que al restarle la contribución de los impulsos obtenidos de 0-10 keV por centelleo líquido bifásico a los calculados de ^{241}Pu , este valor saliese negativo. Para evitar esta circunstancia se calculó la actividad de Am+Cm, únicamente mediante el método B.

En esta ocasión, los resultados de Am se han comparado (**Tabla 39**) con los obtenidos mediante espectrometría alfa y no mediante espectrometría gamma, debido a que los primeros son más precisos. Además, debido a que estas muestras contienen Cm, sólo es posible analizarlas por dicha técnica.

Tabla 39. Actividades obtenidas mediante centelleo líquido bifásico con TOA y mediante espectrometría alfa. Incertidumbre 2U.

Muestra	$A_{Pu} \pm 2U$ (Bq) E_{alfa}	$A_{Pu} \pm 2U$ (Bq) CLB	$A_{Am+Cm} \pm 2U$ (Bq) E_{alfa}	$A_{Am+Cm} \pm 2U$ (Bq) Método B
1	66 ± 5	68 ± 2	162 ± 9	211 ± 5
2	54 ± 5	27 ± 2	130 ± 10	170 ± 50
3	87 ± 8	70 ± 20	210 ± 20	300 ± 100
4	170 ± 10	80 ± 20	420 ± 30	530 ± 90
5	340 ± 20	220 ± 40	850 ± 60	800 ± 500

Las Actividades Mínimas Detectables calculadas, siguiendo el criterio de Currie, en estas muestras de frotis, tras realizar diversos procesos de separación de interferentes y utilizando como extractante de Pu la disolución de TOA, son 0.298 Bq tanto para Pu como para Am, tomando una alícuota de 10 mL de la disolución de 300 mL en la que se disolvió el frotis y un tiempo de recuento de 300 minutos. Se ha considerado el valor del AMD de Am igual que el del Pu siguiendo el mismo criterio expuesto en el apartado 3.3.1.3.

Con el fin de comparar los resultados obtenidos mediante ambas técnicas, a partir de los datos obtenidos y recogidos en la **Tabla 39**, se han elaborado las **Figuras 46 y 47**.

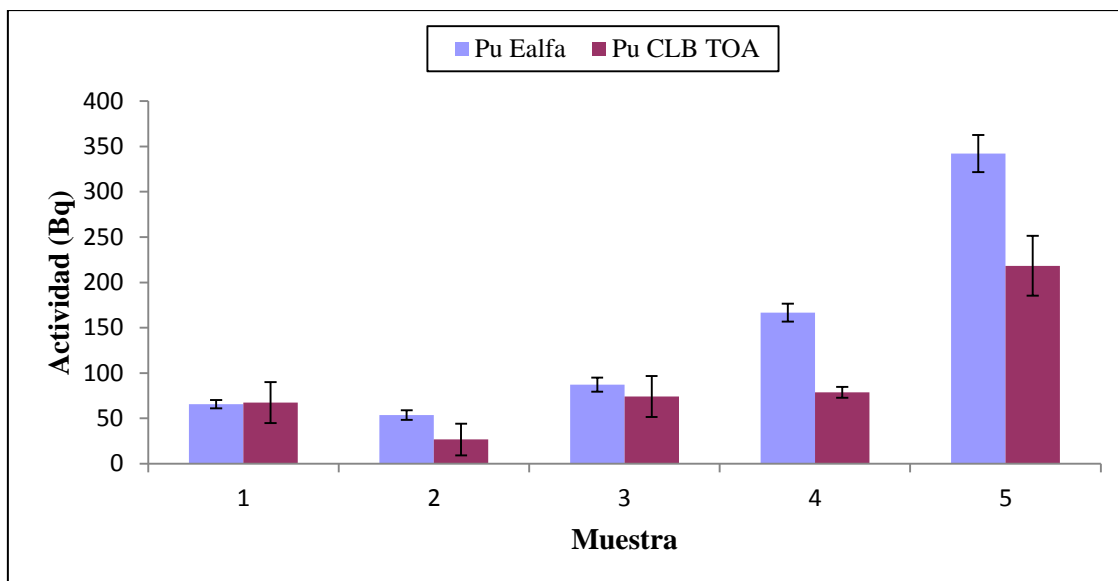


Figura 46. Actividades de Pu alfa mediante CLB con TOA y espectrometría alfa. Incertidumbre 2U.

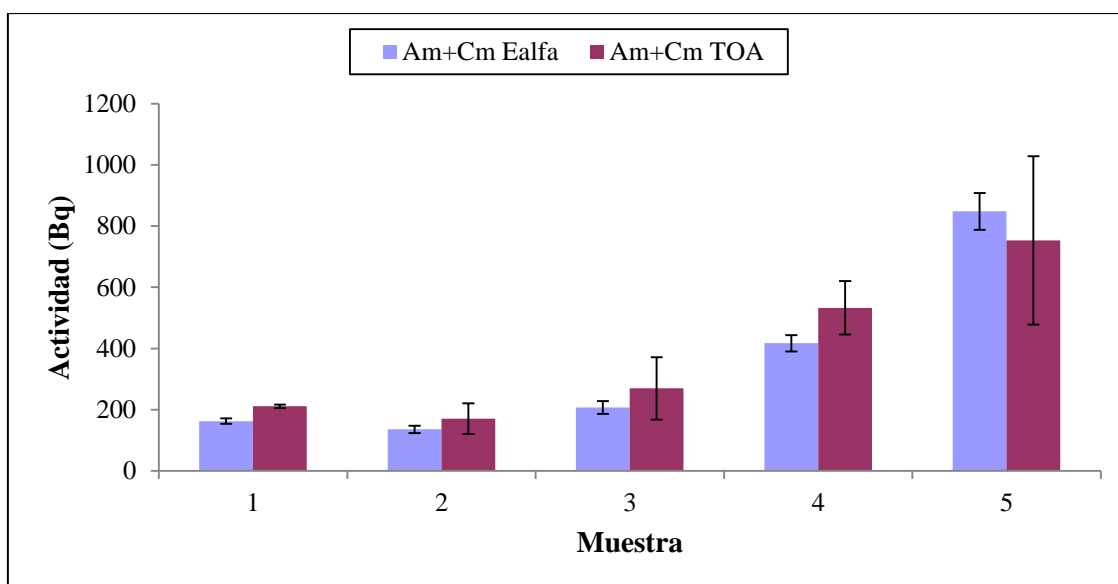


Figura 47. Actividades de Am+Cm determinadas mediante el método B con el extractante TOA y mediante espectrometría alfa. Incertidumbre 2U.

En general, como se refleja en ambas figuras, no se obtienen unos resultados concordantes en la determinación de Am+Cm y Pu. Las actividades de Pu calculadas mediante esta técnica son inferiores a las calculadas mediante espectrometría alfa, mientras que las de Am+Cm son superiores, como cabría esperar, pues se calcula por diferencia entre la actividad alfa total y la actividad de Pu.

Aunque se obtienen buenos resultados en las muestras de suelo contaminado, cuando se trata de las muestras de frotis no se obtienen los resultados esperados, con una incertidumbre asociada muy elevada.

3.3.5 Ácido di-(2etilhexil) fosfórico (HDEHP)

3.3.5.1 Cálculo de la eficiencia en función de las proporciones de las mezclas centelleadoras y la concentración ácida del medio.

La proporción óptima de mezcla para la determinación de la actividad de Pu y Am, descrito anteriormente en el apartado **2.3.4 e)**, se ha fijado una vez determinadas las eficiencias. En las **Tablas 40 y 41** se han resumido los valores medios obtenidos con los distintos volúmenes estudiados en medio HNO_3 0.6 M y HNO_3 2 M.

Tabla 40. Valores de eficiencia para patrones de Am y Pu en función del volumen de disolución centelleadora en medio HNO_3 0.6 M.

Disolución HDEHP (mL)	Disolución extractante Am (mL)	E_{Pu} (%)	2U (%)	E_{Am} (%)	2U (%)
0.5	10	100	4	24	10
0.8	10	99.5	4	16	9
1	10	97	5	14	5
2	10	98	4	10	5
3	10	101.4	2.5	8	6

Tabla 41. Valores de eficiencia para patrones de Am y Pu en función del volumen de disolución centelleadora en medio HNO₃ 2 M.

Disolución HDEHP (mL)	Disolución extractante Am (mL)	E _{Pu} (%)	2U (%)	E _{Am} (%)	2U (%)
0.5	10	16	9	15	6
0.8	10	42	11	13	6
1	10	57	15	11	5
2	10	92	5	7	5
3	10	96	5	2	5

Las eficiencias en HNO₃ 2 M, tanto para el Pu como para el Am, fueron inferiores a las obtenidas en HNO₃ 0.6 M. La disminución de ésta es mayor en el caso del Am, pues está más influido por el grado de extinción de la muestra, aumentando conforme lo hace la acidez del medio.

El volumen de la disolución de HDEHP elegido como óptimo, ha sido el de 3 mL en medio HNO₃ 0.6 M. Aunque, en el caso del Am, se obtienen mejores resultados a volúmenes bajos de esta disolución, no se han escogido como los más adecuados debido a que la separación de fases con volúmenes pequeños no es muy nítida. Asimismo, aunque el valor de la eficiencia de Am es ligeramente mayor cuando se toman 2 mL de la disolución de HDEHP, se ha tomado como óptimo 3 mL ya que el valor de tSIE de esta mezcla es mayor, lo que implica una mejor resolución de los espectros de Am y Pu.

3.3.5.2 Estudio de la variación en la eficiencia en función del grado de extinción de la muestra

Una vez que se han fijado los volúmenes de las disoluciones extractantes, se ha calculado la variación de la eficiencia con la extinción, de la misma forma como se indicó en el apartado 3.3.1.2. En las **Figuras 48, 49 y 50** se muestra la variación de las eficiencias en función del tSIE para el ²⁴¹Am, ²⁴¹Pu y para el Pu alfa

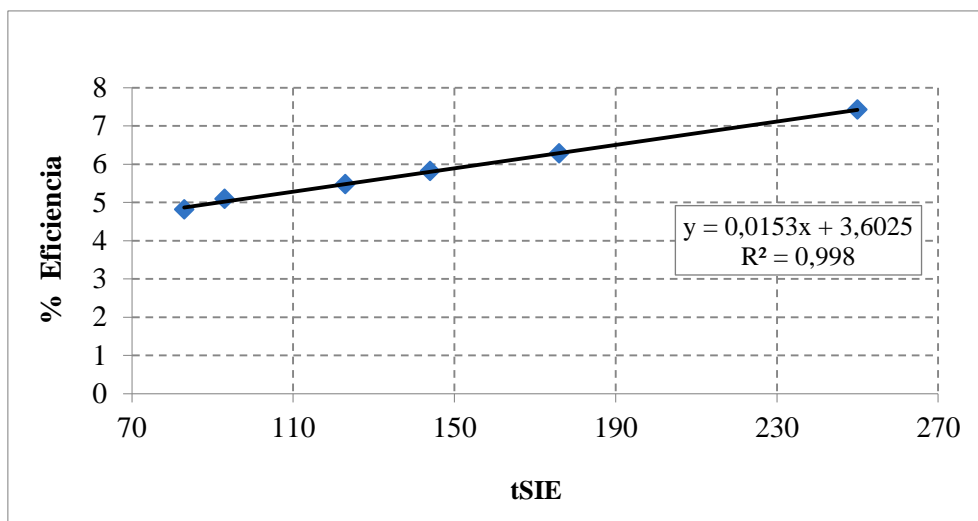


Figura 48. Recta de calibrado de ^{241}Am en la mezcla bifásica compuesta por 3 mL de HNO_3 0.6 M, 10 mL de mezcla extractante de Am y 3 mL de disolución de HDEHP.

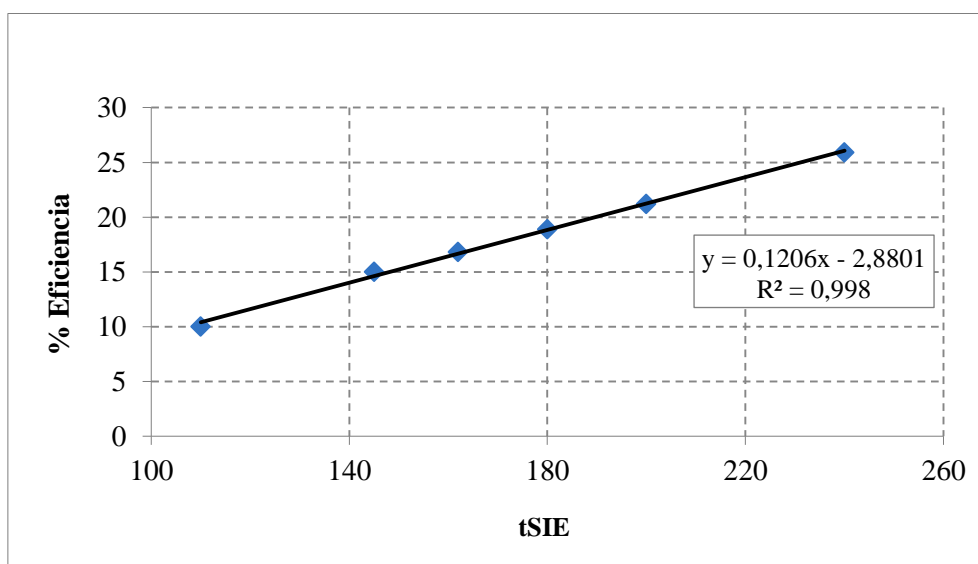


Figura 49. Recta de calibrado de ^{241}Pu en la mezcla bifásica compuesta por 3 mL de HNO_3 0.6 M, 10 mL de mezcla extractante de Am y 3 mL de disolución de HDEHP.

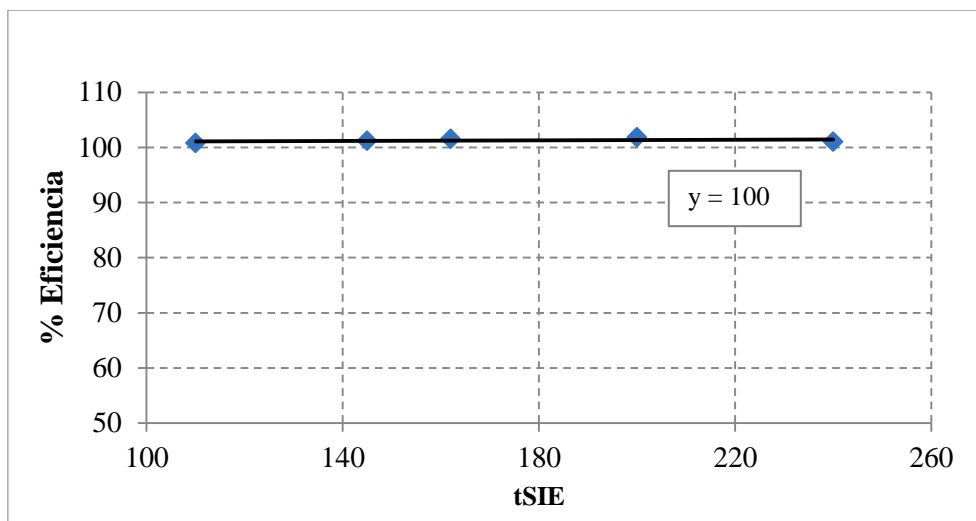


Figura 50. Variación de la eficiencia de Pu alfa en función del grado de extinción de la muestra en la mezcla bifásica compuesta por 3 mL de disolución de HDEHP, 10 mL de disolución extractante de Am en medio HNO_3 0.6 M.

La eficiencia para el Pu alfa en la proporción elegida como óptima varía menos de un 1 % en el intervalo de extinción estudiado. Se ha considerado la eficiencia constante en el rango de tSIE analizado y con un valor medio del 100 %.

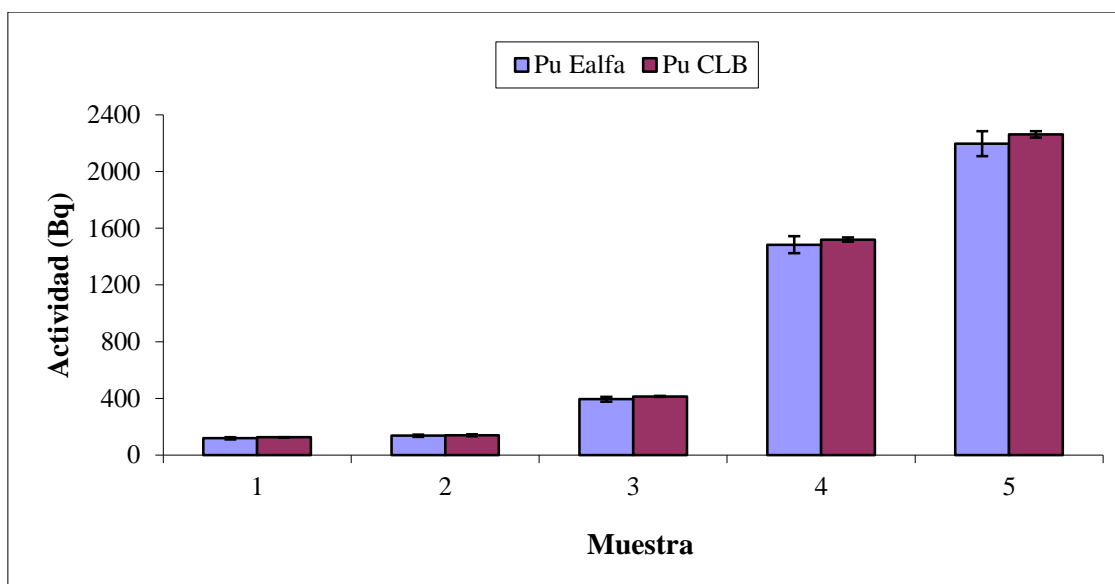
3.3.5.3 Determinación de Pu alfa y Am en muestras de suelo contaminado. Comparación con otras técnicas radiométricas

La determinación de la actividad de Am y Pu alfa mediante centelleo líquido bifásico, utilizando como extractante de Pu el HDEHP, se ha llevado a cabo en cinco muestras de suelo contaminado, con actividades comprendidas entre 120 y 2200 Bq de Pu y entre 40 y 500 Bq de Am. En la **Tabla 42** se han resumido los resultados obtenidos en las determinaciones de Pu y Am, mediante los métodos desarrollados. Se observan muy buenos resultados, sobre todo en la determinación de Pu alfa, en el que la mayor diferencia relativa obtenida ha sido de un 5.8 %. Con respecto a los resultados de Am, se obtienen resultados más próximos al valor de referencia mediante el método B, observándose una diferencia máxima relativa del 40 % en la muestra 1.

Tabla 42. Resultados de actividades de Am y Pu alfa total medidos por centelleo líquido bifásico y por espectrometría alfa y gamma. Incertidumbre 2U.

Muestra	$A_{Pu} \pm 2U$ (Bq) E_{alfa}	$A_{Pu} \pm 2U$ (Bq) CLB	$A_{Am} \pm 2U$ (Bq) E_{gamma}	$A_{Am} \pm 2U$ (Bq) Método A	$A_{Am} \pm 2U$ (Bq) Método B
1	119 ± 8	126 ± 1	37 ± 3	20 ± 10	34 ± 4
2	137 ± 8	140 ± 7	40 ± 2	30 ± 10	32 ± 4
3	400 ± 20	414 ± 4	82 ± 8	135 ± 6	94 ± 9
4	1480 ± 60	1520 ± 10	330 ± 30	350 ± 50	370 ± 30
5	2200 ± 90	2260 ± 20	470 ± 60	500 ± 100	470 ± 40

A partir de esta tabla, y con el objeto de realizar una comparación de los resultados obtenidos por las metodologías desarrolladas, se han representado las **Figuras 51 y 52**.

**Figura 51.** Determinación de Pu mediante espectrometría alfa y mediante CLB. Incertidumbre 2U.

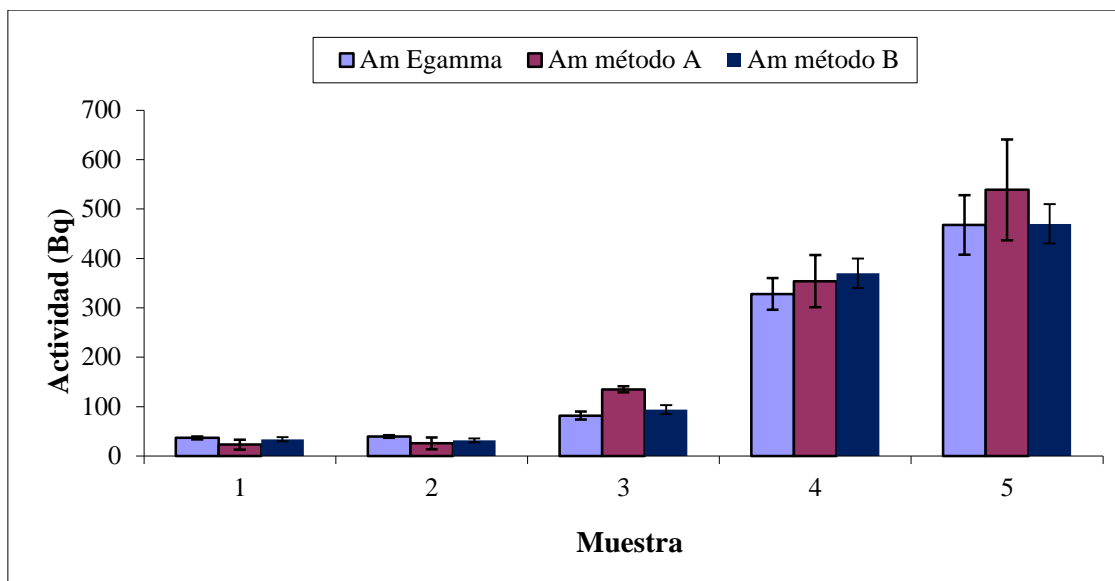


Figura 52. Actividad de Am determinada mediante espectrometría gamma y mediante los métodos A y B. Incertidumbre 2U.

Como se puede apreciar, los resultados obtenidos en la determinación de las actividades de Pu calculadas mediante CLB, cuando se comparan con las obtenidas mediante espectrometría alfa, son concordantes, estando todas ellas dentro del intervalo de actividades calculadas mediante la técnica de referencia.

De la misma forma que en los casos anteriores, las incertidumbres de las actividades de Am son mayores que las obtenidas en la determinación de las actividades de Pu, tanto si se determina por el método A como por el método B. Esto es debido a que en la determinación están implicados varios parámetros, cuyas incertidumbres asociadas hay que tener en cuenta para el cálculo final. Además, en el caso de la determinación mediante el método A, hay que considerar la influencia de la baja eficiencia. Los resultados de Am obtenidos mediante el método B son más precisos que los obtenidos con el método A, como ocurre con todos los extractantes analizados. Aún así, las actividades calculadas, a excepción de la muestra 2 por el método B (diferencia relativa del 20 %) y la 3 por el método A (diferencia relativa del 64 %), están dentro del intervalo de actividades medidas mediante espectrometría gamma.

Las Actividades Mínimas Detectables obtenidas con la técnica de centelleo líquido bifásico en esta mezcla centelleadora, aplicando el criterio de Currie, han sido de 0.155 Bq/g para Pu y 5.34 Bq/g para Am mediante el método A y 0.155 Bq/g para ambos radionucleidos mediante el método B, con un tiempo de recuento de 300 minutos y una alícuota de 0.05 g.

3.3.5.4 Determinación de Am+ Cm y Pu en muestras de frotis procedentes de la piscina de la Central Nuclear de José Cabrera

Debido a los resultados obtenidos en las muestras de terreno contaminado procedentes de Palomares, se procedió a la determinación de Am y Pu con el extractante HDEHP en las mismas muestras de frotis procedentes de la central nuclear analizadas con el extractante TOA. El cálculo de la actividad de estos radionucleidos se realizó de la misma forma que con el anterior extractante.

Los resultados obtenidos se muestran en la **Tabla 43**. Además aparecen las actividades de Am+ Cm y Pu calculadas mediante espectrometría alfa para su posterior comparación.

Tabla 43. Comparación de actividades de Am+ Cm y Pu obtenidas mediante centelleo líquido bifásico con HDEHP y mediante espectrometría alfa. Incertidumbre 2U.

Muestra	$A_{Pu} \pm 2U$ (Bq) E_{α}	$A_{Pu} \pm 2U$ (Bq) CLB	$A_{Am+Cm} \pm 2U$ (Bq) E_{α}	$A_{Am+Cm} \pm 2U$ (Bq) Método B
1	66 ± 5	52 ± 5	162 ± 9	149 ± 8
2	54 ± 5	49 ± 5	130 ± 10	160 ± 20
3	87 ± 8	90 ± 10	210 ± 20	250 ± 30
4	170 ± 10	123 ± 10	420 ± 30	400 ± 90
5	340 ± 20	370 ± 40	850 ± 60	970 ± 40

Las Actividades Mínimas Detectables en estas muestras, calculadas siguiendo el criterio de Currie y teniendo en cuenta el rendimiento de recuperación para alíquotas de 10 mL de la disolución inicial del frotis disuelto, así como tiempos de recuento de 300 minutos, son 0.242 Bq tanto para Pu como para Am.

A partir de estos datos, y con el objeto de realizar una comparación de los resultados obtenidos por ambas metodologías, se han elaborado las **Figuras 53 y 54**.

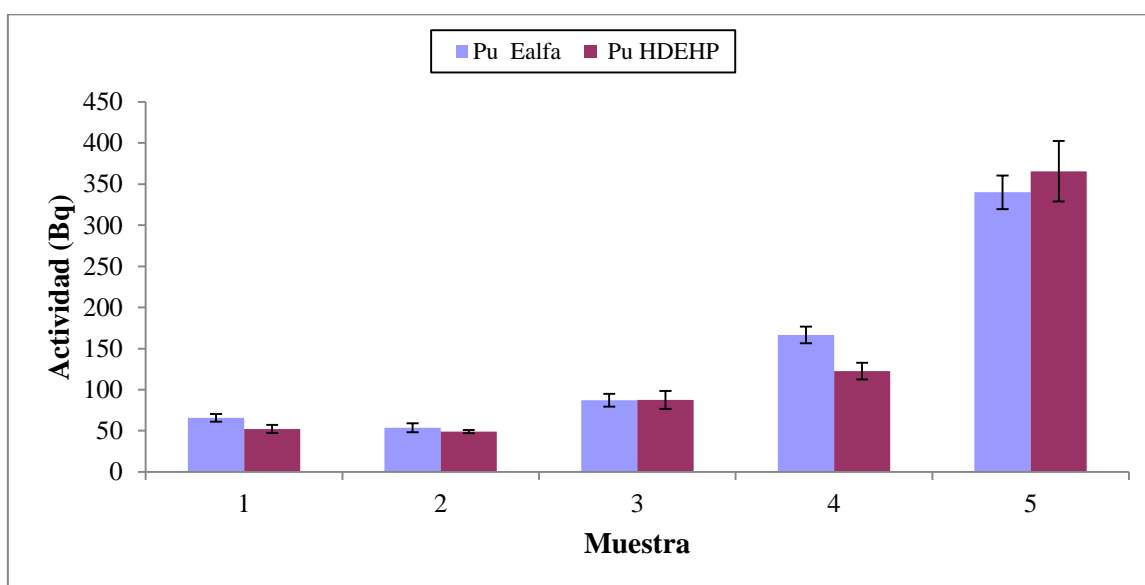


Figura 53. Determinación de la actividad de Pu alfa mediante CLB con HDEHP y mediante espectrometría alfa. Incertidumbre 2U.

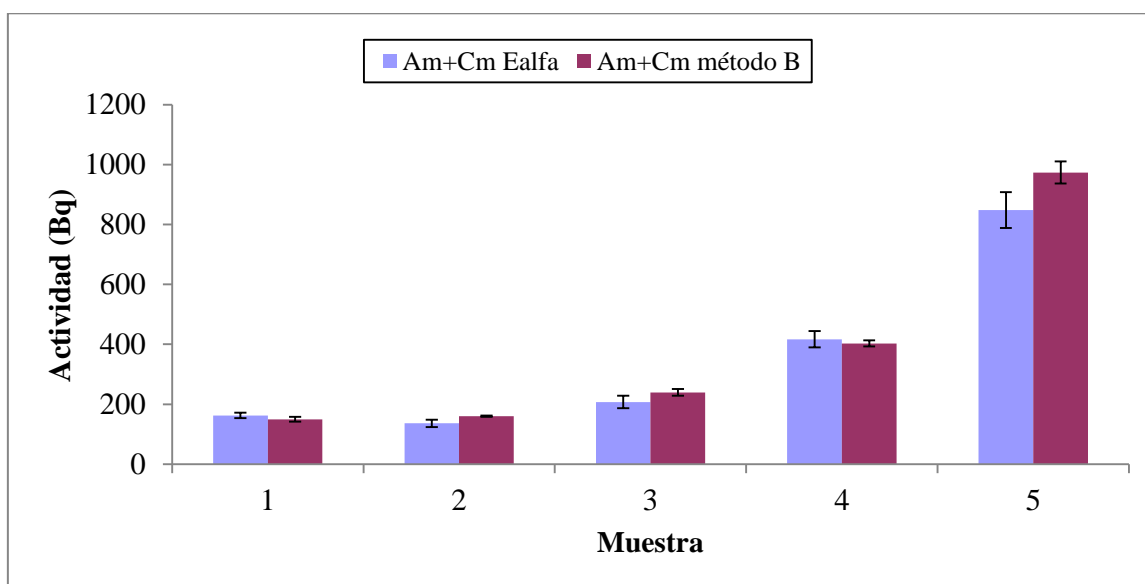


Figura 54. Determinación de la actividad de Am+Cm mediante el método B con HDEHP. Incertidumbre 2U.

En estas figuras se observa que, utilizando la molécula extractante HDEHP, y dentro de la incertidumbre de 2U, se obtienen resultados muy buenos, tanto para el Pu como la suma de actividades de Am+Cm, excepto para la muestra 5, que hay un 14 % de discrepancia en la

determinación de la actividad de Am+Cm y la muestra 4 que hay un 27 % en la determinación de Pu.

3.3.6 Resumen de la metodología desarrollada para la determinación de Pu y Am mediante centelleo líquido bifásico

Se ha estudiado el comportamiento de Pu y Am en diversas mezclas centelleadoras, utilizando como extractante de Pu los siguientes compuestos: TLA, CMPO, Aliquat 336, TOA y HDEHP. Se han analizado las eficiencias de recuento con disoluciones de patrones con actividad conocida, fijando en 10 mL el volumen de la disolución donde se extrae el Am y en 3 mL el volumen de la disolución ácida donde se disuelve la muestra y variando el volumen de la disolución extractante de Pu. En la **Tabla 44** se muestran los volúmenes elegidos para la preparación de las mezclas bifásicas y las disoluciones ácidas donde se disuelven las muestras.

Tabla 44. Resumen de las eficiencias de Am y Pu con los volúmenes de disolución tomados como óptimos.

Extractante	Volumen óptimo (mL)	$E_{Pu} \pm 2U$ (%)	$E_{Am} \pm 2U$ (%)	Disolución ácida
TLA	3	77 ± 15	11 ± 5	HNO ₃ 0.6 M
CMPO	0.8	72 ± 35	58 ± 15	HCl 1 M
Aliquat 336	2	81 ± 5	12 ± 5	HNO ₃ 0.6 M
TOA	3	81 ± 2	6 ± 11	HNO ₃ 0.6 M
HDEHP	3	101.4 ± 0.4	8 ± 6	HNO ₃ 0.6 M

La determinación de la actividad de Am se ha llevado a cabo mediante dos métodos, a los que se les ha denominado **Método A** y **Método B**. En el primero de ellos se tiene en cuenta únicamente la eficiencia calculada en función de la extinción de la muestra (la eficiencia disminuye cuando aumenta la extinción), mientras que en el segundo es necesario

calcular la actividad alfa total y restarle la actividad de Pu, calculada mediante centelleo líquido bifásico. Al comparar los resultados obtenidos por ambos métodos con los medidos por espectrometría alfa o gamma, se observa que se obtienen resultados más precisos mediante el **Método B**, siendo además las actividades mínimas detectables obtenidas menores. Los datos de dichas AMD se muestran en la **Tabla 45**.

Tabla 45. Valores medios de AMD de Pu y Am calculados en función del tipo de muestra y método de medida.

Extractante	Tipo de muestra	AMD _{Am} Método A Bq/u*	AMD _{Pu y Am} Método B Bq/u*
TLA	Suelo	3.1	0.179
	Frotis	--	--
CMPO	Suelo	--	0.25
	Frotis	--	--
Aliquat 336	Suelo	3.35	0.19
	Frotis	--	--
TOA	Suelo	6.93	0.19
	Frotis	--	0.30
HDEHP	Suelo	5.33	0.15
	Frotis	--	0.24

u*= unidad de masa o volumen

Primeramente se analizaron las muestras de tierras contaminadas con los 5 extractantes estudiados, pero únicamente se consiguieron unos resultados satisfactorios con TOA y HDEHP cuando se compararon con los obtenidos con las técnicas de referencia. Las muestras de frotis fueron únicamente analizadas con estos extractantes, obteniendo mejores resultados con el HDEHP.

CAPÍTULO 4. CONCLUSIONES

En este trabajo se ha conseguido desarrollar una metodología para la determinación de Am y Pu alfa. Las muestras analizadas en esta Memoria han sido muestras de suelo contaminado tras el accidente aéreo de Palomares, muestras de frotis procedentes de la piscina del reactor nuclear de José Cabrera y resinas de intercambio iónico procedentes de centrales nucleares, pero en estas últimas el método desarrollado no funcionó debido a la alta concentración de emisores beta/gamma en comparación con los emisores alfa.

Las conclusiones más relevantes de este trabajo se resumen a continuación:

- La metodología aplicada para la **disolución** de muestra mediante un sistema microondas ha permitido obtener unos rendimientos de recuperación superiores al 95 %. Las condiciones empleadas, así como las disoluciones utilizadas, fueron específicas para cada tipo de matriz analizada.

- Con respecto a la **separación** de los interferentes beta/gamma, se concluye que el mejor método para llevar a cabo la eliminación de interferentes y aislamiento de Pu y Am es el siguiente:

- Eliminación del Nb mediante precipitación en medio ácido por formación de Nb_2O_5 .
- Separación y concentración de actínidos mediante coprecipitación con CaC_2O_4 .
- Eliminación de Fe mediante extracción líquido-líquido con diisopropiléter.

- En cuanto a la **determinación** de la concentración radiactiva de Pu y Am mediante centelleo líquido bifásico se ha concluido que el mejor extractante analizado para la determinación conjunta de Pu y Am ha sido el HDEHP. De los procedimientos desarrollados para la determinación de Am se ha comprobado que el mejor método para dicho radionucleido ha sido el **Método B**, con en el que es necesario calcular previamente el contenido alfa total mediante centelleo líquido convencional. Además la incertidumbre obtenida en el cálculo de Am mediante éste método ha sido considerablemente menor (relación máxima de 3).

- La metodología desarrollada permite aplicarse a muestras cuyo contenido en emisores beta/gamma es, como máximo, 100 veces superior al de emisores alfa,

- La determinación de mediante centelleo líquido bifásico, utilizando HDEHP como extractante en las condiciones óptimas que se han descrito, se considera como un método alternativo a la espectrometría alfa, presentando numerosas ventajas, como pueden ser:

- **Tiempos de separación y medida cortos.** En el caso de accidente nuclear, este hecho es muy importante para tener una estimación de la contaminación producida en un tiempo de respuesta adecuado.
- **Altas eficiencias de medida,** del 100 % para Am y Pu.
- **No es necesario el empleo de trazadores** en el proceso.
- El **volumen de residuos** secundarios generado es notablemente **inferior**, frente al que se genera en técnicas como la cromatografía de intercambio iónico y extracción líquido-líquido.

En resumen, la metodología desarrollada simplifica la separación y medida de los radionucleidos analizados, resultando ser, además, los procesos más económicos.

CAPÍTULO 5. BIBLIOGRAFÍA

- [Ageyev, 2005] V. A. Ageyev, O. O. Odintsov, A. D. Sajeniouk, *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, 2005, **264** (2), 337-342.
- [Álvarez, 2000] A. Álvarez, E. Correa, N. Navarro, C. Sancho. *Applied Radiation and Isotopes*, 2000, **53**, 355-359.
- [Álvarez, 2002] Fernando Álvarez Mir. “Los residuos radiactivos en las centrales nucleares”. Curso sobre Gestión de residuos radiactivos, volumen I. Ciemat, Universidad Politécnica de Madrid y Enresa. Madrid 2002.
- [Agapkina, 1995] G. I. Agapkina, F. A. Tikhomirov, A. I. Shcheglov, W. Kracke, K. Bunzl, *J. Environ Radioactivity* 1995, **29** (3), 257-269.
- [Antón, 2006] M. P. Anton, A. Espinosa, A. Aragon, 2006. *Czechoslovak Journal of Physics*, **56** (4), D241-D246.
- [Aragón, 2002] Antonio Aragón del Valle, 2002. Tesis doctoral “Radioecología de transuránidos: Caracterización y comportamiento de partículas de combustible nuclear en suelos afectados por el accidente de Palomares”.
- [Arginelli, 2008] D. Arginelli, G. Berton, S. Bortoluzzi, G. Canuto, F. Groppi, M. Montalto, M. Nocente, S. Ridone, M. Vegro, *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, 2008, **277** (1), 65-71.
- [Aupiais, 1997] J. Aupiais, *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, 1997, **218**, 201-207.
- [Baillie, 1960] L. A. Baillie, *Int. Journal of Applied Radiation and Isotopes*, 1960, **8**, 1-7.
- [Bennett, 2006] G. L. Bennett, *4th International Energy Conversion Engineering Conference and Exhibit (IECEC)*, 2006, 4191.
- [Berlizov, 2008] A. N. Berlizov et al. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, 2008, **277**, 49-57.

- [Bhattacharyya, 2006] A. Bhattacharyya, P. K. Mohapatra, V. K. Manchanda, *Separation and Purification Technology*, 2006, **50**, 278-281.
- [Bilancia, 2007] G. Bilancia, D. Arginelli, G. Brunetti, S. Sabbioneda, *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, 2007, **271** (2).475-479.
- [Blanco, 1993] M. Blanco, V. Cerdá, M. Casas Eds. “Contaminación radiactiva”. Cuadernos de Ciencias y Técnicas Ambientales. Serie Medio Ambiente, 1993.
- [Bolivar, 1995] Juan Pedro Bolivar Raya, 1995. Tesis doctoral “Aplicaciones de la espectrometría gamma y alfa al estudio del impacto radiactivo producido por industrias no nucleares”.
- [Bomben, 1994] A. M. Bomben, H. E. Equillor, A. A. Oliveira, *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, 1994, **177**, 27-37.
- [Boulyga, 2001] S. F. Boulyga, C. Testa, D. Desideric and J. S. Becker; *J. Anal. At. Spectrom.*, 2001, **16**, 1283–128.
- [Boulyga, 2002] S. F. Boulyga and J. S. Becker, *J. Anal. At. Spectrom.*, 2002, **17**, 1143-1147.
- [Brooks, 1979] F. D. Brooks, *Nuclear Instruments and Methods*, 1979, **162**, 477-505.
- [Bunzl, 1995] K. Bunzl, W. Kracke, W. Schimmack, K. Auerswald, *J. Environ Radioactivity*, 1995b, **28**, 17-34.
- [Burgos, 2007] D. Burgos, Radioprotección, 2007, **53**, 172-174.
- [Burnett, 1997] W. C. Burnett, D. R. Corbett, M. Schultz, 1997, *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, **226**, (1-2), 121-127.
- [Burriel, 1985] F. Burriel, F. Lucena, S. Arribas, J. Hernández, *Química Analítica Cualitativa*, 1985, Paraninfo, Madrid.
- [Chen, 1993] Q. J. Chen, A. Aarkrog, S. P. Nielsen, H. Dahlgaard, *J. Radioanal. Nucl. Chem.*, 1993, **172**, 281-288.

- [Choppin, 2002] G. Choppin, J. Rydberg, J. O. Liljenzin, *Radiochemistry and Nuclear Chemistry*, 2002, Butterworth-Heineman Ltd, Oxford.
- [CSN, 2010] http://www.csn.es/images/stories/publicaciones/otras_publicaciones/serie_divulgativa/folleto_completo_ok.pdf
- [CTBTO, 1996] <http://www.ctbto.org/the-treaty/>
- [Currie, 1968] L. A. Currie, *Analytical Chemistry*, 1968, **40** (3), 586-593,
- [Curtis, 1999] D. Curtis, J. Fabryka-Martin, Paul Dixon, J. Cramer, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1999, **63**(2), 275-285.
- [Dazhu, 1991] Y. Dazhu, Z. Yongjun, *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, 1991, **147** (1), 177-189.
- [Dawson, 1963] J. K. Dawson, R. G. Sowden, *Butterworths*, London, 1963.
- [Diakov, 2001] A. A. Diakov, T. N. Perekhozheva., E. I. Zlokazova, *Radiation Measurements*, **34**, 2001, 463-466.
- [Dietz, 1993] M. L. Dietz, E. P. Horwitz, R. Chiarizia, H. Diamond, *International Solvent Extraction/ISEC'93*, England, 1993.
- [DOH, 2005] <http://www.doh.wa.gov/ehp/rp/factsheets/factsheets-hm/fs10bkvsman.htm>
- [Druteikiene, 1977] R. Druteikiene, B. Luksiene, *Atmospheric Physics*, 1997, **19** (1), 47-56.
- [Eichrom, 1997] <http://www.eichrom.com/eichrom/products/extraction.aspx>
- [Enresa, 2006] http://www.enresa.es/files/multimedios/cuadriptico_zorita.pdf
- [Espartero, 1998] A. G. Espartero, J. A. Suárez, M. Rodríguez, *Applied Radiation and Isotopes*, **49**, 1998, 1277-1282.
- [Espinosa, 1998] A. Espinosa, A. Aragón, N. Stradling, A. Hodgson, A. Birchall, 1998, *Radiation Protection Dosimetry*, **79**, 161-164.
- [Espinosa, 2003] Asunción Espinosa Canal, 2003. Tesis doctoral "Comportamiento ambiental de las partículas de combustible

- nuclear (fundamentalmente Pu) tras un accidente nuclear en un ecosistema de tipo mediterráneo”.
- [Ethos, 2000] Manual Ethos Plus. Notas de Aplicación. Digestiones. 2000.
- [Feng, 2009] Xiao-gui Feng, Qian-ge He, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research A*, 2009, **609**, 165-171.
- [Fernández de Aldecoa, 2000] José Carlos Fernández de Aldecoa, 2000. Tesis doctoral “Radiación natural en aire y suelos de las islas Canarias occidentales”.
- [Fjeld, 2005] R. A. Fjeld, T. A. DeVol, J. D. Leyba, A. Paulenova. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, 2005, **263** (3), 635-640.
- [Foro Nuclear, 2007] Resultados y perspectivas 2007. Foro Nuclear. www.foronuclear.org.
- [Gascón, 1990] J. L. Gascón Murillo, 1990, Tesis doctoral “Determinación de subtrazas de elementos emisores alfa en aguas”.
- [Gascón, 2013] J. L. Gascón. Procedimiento específico del Laboratorio de Caracterización de Residuos Radiactivos del CIEMAT, con Código PT-LCRR-15-05, 2013.
- [Gascón, 2014] J. L. Gascón. Procedimiento específico del Laboratorio de Caracterización de Residuos Radiactivos del CIEMAT, con Código PT-LCRR-15-04, 2014.
- [Giardina, 2006] I. Guiardina, L. Andreocci, S. Bazzarri, L. Mancini, *Czechoslovak Journal of Physics*, 2006, **56** (4), D265-D269.
- [González, 2002] A.G. Espartero, J.L. Gascón, A. González de la Huebra, G. Piña, M. Rodríguez, J.A. Suárez y A. Morales. "Characterisation of Radioactive Graphite from NPP Dismantling". Publicado por European Network of Testing Facilities for the Quality Checking of Radioactive Waste Packages. EN-TRAP, 2002.

- [Grau, 1994] A. Grau Carles, 1994, Tesis doctoral “Aplicación de la técnica de centelleo en fase líquida a la calibración de mezclas de radionucleidos por descomposición espectral”.
- [Greis, 2008] C. Greis, S. Karlsson, A. Düker, H. Pettersson, B. Allard, *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, 2008, **275**, 55-70.
- [Guía Seguridad, 2008] “Contenido y criterios para la elaboración de los planes de gestión de residuos radiactivos de las instalaciones nucleares”. Guía de Seguridad 9.3-2008.
- [Hang, 2004] W. Hang, L. Zhu, W. Zhong, C. Mahan, *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 2004, **19**, 966-972.
- [Harrison, 2011] J. Harrison, A. Zawadki, R. Chisari, H. Wong, *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, 2011, **102**, 896-900.
- [Hernández, 2011] H. Hernández Mendoza, E. Chamizo, et al., *J. Anal. At. Spectrom.*, 2011, **26**, 1509-1513.
- [Holloway, 1980] R. Holloway, Savannah River DS-MS-80-75.
- [Hrnecek, 2005] E. Hrnecek, P. Steier, A. Wallner, *Applied Radiation and Isotopes*, 2005, **63** (5-6), 633-638.
- [Horwitz, 1993] E.P. Horwitz, R. Chiarizia, M. L. Dietz, *Analytica Chimica Acta*, 1993, **281**, 361-372.
- [Horwitz, 1995] E. P Horwitz, M. L. Dietz, R. Chiarizia, H. Diamond, S. L. Maxwell III, M. R. Nelson, 1995, *Analytica Chimica Acta*, **310**, 63-78.
- [Horwitz, 1997] E.P. Horwitz, R. Chiarizia, M. L. Dietz, 1997, *Reactive and Functiona. Polymers*, **33**, 25-36.
- [Iranzo, 1987] E. Iranzo, S. Salvador, C.E. Iranzo, 1987, *Health Physics*, **52**, 453-461.

- [Iranzo, 1987] E. Iranzo, C. R. Richmond, 1987, "Plutonium Contamination Twenty years after the Nuclear Weapons Accident in Spain", 8th International Congress of Radiation Research, Edinburgh.
- [Jakopic, 2007] Rožle Jakopic, Polona Tavčar, Ljudmila Benedik. *Applied Radiation and Isotopes*, 2007, **65**, 504-511.
- [Jerome, 2008] S. M. Jerome, A. K. Pearce. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, 2008, **277**, 97-101.
- [Jia, 1997] G. Jia, D. Desideri, F. Guerra, M. A. Meli, C. Testa, *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, 1977, **220**, 15-19.
- [Joe, 2003] Kihsoo Joe et al. *Bull. Korean Chem*, 2003, 24 (5), 657-660.
- [Johansen, 2014] M.P. Johansen, D.P. Child, E. Davis, *Journal of Environmental Radioactivity*, 2014, **131**, 72-80.
- [Katz, 1986] Katz J. J., Seaborg G. T., Morss L. R. 1986. *The Chemistry of the Actinide Elements*, Vol **1** and **2**. Second edition, Chapman & Hall, New York.
- [Keder, 1960] W. Keder, J.C. Wilson, *Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry*, 1960, **12**, 327-335.
- [Kim, 1989] J. L. Kim, B. Kanellakopulos, 1989. Solubility *Radiochim. Acta*, **48**, 145-150.
- [Kim, 1998] C. S Kim, M. H. Lee, C. K Kim, K. H. Kim, *J Environ Radioactivity*, 1998, **40** (1), 75-88.
- [Kessler, 1989] M. J. Kessler, "Liquid Scintillation Analysis Science and Technology", Packard Instrument Company. USA. 1989.
- [Kumar, 2007] R. Kumar, N. Sivaraman, K. Sujatha, T.G. Srinivasan, P.R. Vasudeva, *Radiochimica Acta*, 2007, **95**, 577-584.
- [Kwong, 2004] L. L. W. Kwong, J. Gastaud, J. La Rosa, S. H. Lee, P. P. Povinec, E. Wyse, *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, 2004, **261**, 283-289.

- [Lee, 2000] Y. K. Lee, S.N. Bakhtiar, M. Akbarzadeh, J. S. Lee, *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, 2000, **243** (2), 525-533.
- [Lee, 2009] M. H. Lee, Y.S. Jeon, K. Song, *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, 2009, **280**(3), 457-465.
- [Liu, 1982] Liu, 1982, *Radiation Protection*, **2**, 361.
- [Lusa, 2009] M. Lusa, J. Lehto, A. Leskinen, T. Jaakkola. *Journal of Environmental Radioactivity*, 2009, **100**, 468-476.
- [Maxwell, 2008] S. L. Maxwell III, D. M. Faison, *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, 2008, **275**, 605-612.
- [Maxwell, 2008-1] S. L. Maxwell III. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, 2008, **275** (2), 395-402.
- [Maxwell, 2006] S. L. Maxwell III, B. K. Culligan. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, 2006, **270** (3), 699-704.
- [Maxwell, 2012] S. L. Maxwell, B. K. Culligan, A. Kelsey, P. J. Shaw, *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, 2012, **292**, 339-347.
- [Mellado, 2001] J. Mellado, M. Llauradó, G. Rauret. 2001. *Analytica Chimica Acta*, **443**, 81-90.
- [Mietelski, 2004] J. W. Mietelski et al. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, 2004, **262** (3), 645-660.
- [Mietelski, 2011] J. W. Mietelski, Edward B Golec, E. Tomankiewicz, J. Golec, S. Nowac, E. Szczygiel, K. Brudecki. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, 2011, **102**, 559-565.
- [Miglio, 1986] John J. Miglio, *Analytical Chemistry*, **58** (14), 3215-3218.
- [Mihay, 2005] S. A. Mihai, *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, 2005, **266** (2), 259-264.

- [Millán, 1995] Rocío Millán Gómez, 1995. Tesis doctoral “Metodologías aplicables para la recuperación de áreas en situación postaccidente nuclear”.
- [Moore, 1957] F.L. Moore, J.E. Hudgens, *Anal. Chemistry* 1957, **.29**, 1767-1770.
- [Mosqueda, 2010] Fernando Mosqueda Peña, 2010. Tesis doctoral “Desarrollo de procedimientos para la determinación de radioisótopos en muestras ambientales mediante técnicas de bajo recuento por centelleo líquido y radiación Cerenkov”.
- [Muravitsky, 2005] A. V. Muravitsky, V. F. Razbudey, V. V. Tokarevsky, P. N. Voron, *Applied Radiation and Isotopes*, 2005, **63**, 487-492.
- [Muramatsu, 1999] Yasuyuki Muramatsu, Shigeo Uchida, Keiko Tagami, Satoshi Yoshida and Takashi Fujikawa, *J. Anal. At. Spectrom.*, 1999, **14**, 859-865.
- [Myasoedov, 2005] B. F. Myasoedov et al. *Radiochimica Acta*, 2005, **93**, 9-15.
- [NASA, 1999] NASA TP-1999-208856, 1999, Orbital Debris: A Chronology, 6.
- [National Diagnostic, 2004] <https://www.nationaldiagnostics.com/liquid-scintillation/article/mechanism-liquid-scintillation-counting>.
- [Navarro, 2004] N. Navarro, L. Rodríguez, A. Álvarez, C. Sancho, 2004, *Applied Radiation and Isotopes*, **61**, 287-291.
- [NCRP, 1978] Nacional Council on Radiation Protection and Mesurement (NCRP). A Handbook of Radiactivity Mesurements Procedures, 1978, Report N° 58, Washington DC.
- [Nikiforova, 2006] A. Nikiforova, I.Taskaeva, B. Veleva, Tz. Valova, 2006. *Czechoslovak Journal of Physics*, **56** (4), D659-D664.
- [Ortega, 1994] X. Ortega Aramburu, J. Bisbal. Libro: Las radiaciones ionizantes. Su utilización y riesgos. Institut de Técnicas Energétiques (INTE), 1994, 301-336.

- [Payne, 2008] R. F. Payne, S. B. Clark, J. T. Elliston. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, 2008, **277** (1), 269-274.
- [Pérez-Bustamante, 1969] J. A. Pérez-Bustamante, *Energía Nuclear*, **57**.
- [Perkins, 1980] R. W. Perkins, C. W. Thomas. “Worldwide fallout” Transuranic Elements in the environment. DOE-TIC-22800. U.S. Department of Energy, 53-82.
- [Piña, 2009] G. Piña, M. Rodríguez, J.L. Gascón, E. Magro, E. Lara, J.C. Saéz, Informe DFN/RM-04/IF-09: Caracterización de muestras de terreno de Palomares, 2009.
- [Piña, 2013] G. Piña, M. Rodríguez, J.L. Gascón, E. Magro, E. Lara. Final Report on Statistical Evaluation & Conclusions. Confidential document.
- [Pöllänen, 2007] R. Pöllänen, T. Siiskonen. *Radiation Protection Dosimetry*, 2008, **124**, 454-463.
- [Rabideau, 1958] S.W. Rabideau, L.B. Asprey, T.K. Keenan, T.W. Newton, Technical Report: Recent advances in the basic chemistry of plutonium, americium and curium; LA A/CONF.15/P/2247; 1958.
- [Radiation Protection, 2000] “Recommended radiological protection criteria for the clearance of buildings and building rubble from the dismantling of nuclear installations”. Radiation Protection N° 113, 2000, European Commission.
- [Radiation Protection, 2000-I] “Practical use of the concepts of clearance and exemption. Guidance on General Clearance levels for Practices”. Radiation Protection 122, Part I. 2000. European Commission.
- [Ramebäck, 1999] H. Ramebäck, M. Skålberg, *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, 1999, **240** (2), 661-663.
- [Rodríguez, 1997] M. Rodríguez Alcalá. Análisis de radionucleidos emisores de radiación beta presentes en residuos radiactivos procedentes

- de centrales nucleares, mediante centelleo en fase líquida. *Tesis doctoral. Universidad Complutense de Madrid.* (1997).
- [Rodríguez, 1997-2] M. Rodríguez, J.L. Gascón, J.A. Suárez. *Talanta*, 19977, **45**, 181-187.
- [Rodríguez, 2003] M. Rodríguez, G. Piña, C. Gallego et al. “Interlaboratory radiochemical analysis comparison on a primary waste flux”. Final report. EUR 20616 EN.
- [Röllin, 2009] S. Rölli, H. Sahli, R. Holzer, M. Astner, M. Burger. *Applied Radiation and Isotopes*, 2009, **67**, 821-827.
- [Romero, 1991] L. Romero, A. M. Lobo, E. Holo, J. A. Sánchez-Cabeza, *Radionuclides in the study of marine processes*, 1991, 245-254.
- [Roessler, 1991] N. Roessler, R.J. Valenta y S. Van Cauter, 1991, 501-512. Proceedings of the International Conference on New Trends in Liquid Scintillation Counting and Organic Scintillators, Gatlinburg.
- [Rubio, 2001] P. Rubio, A. Martín Sánchez, *Journal of Environmental Radioactivity*, 2001, **55**, 157-165.
- [Salar, 2007] H. Salar Amoli, J. Barrer, *Indian Journal of Chemistry*, 2007, **46A**, 1618-1620.
- [Sancho, 2014] C. Sancho Llerandi, M. R. Lanzas Sánchez, E. Correa Garcés, Palomares: desde el accidente al Plan de Restauración, Referencia DT-RERA-27, CIEMAT.
- [Schulz, 1976] W. Schulz. Libro “The Chemistry of Americium”. <http://www.osti.gov/scitech/servlets/purl/7232133>.
- [Sibbens, 2008] G. Sibbens, T. Altitzoglou, L. Benedit, S. Pommé, R. Van Ammel. *Applied Radiation and Isotopes*, 2008, **66**, 813-818.

- [Sidhu, 2003] R. S. Sidhu, *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, 2003, **256** (3), 501-504.
- [Silva, 1995] R. J. Silva., H. Nitsche, 1995, Actinide environmental chemistry, *Radiochim. Acta*, **70/71**, 377-396.
- [Singh, 1978] N. P. Singh, S. A. Ibrahim, N. Cohen and M. Wrenn, *Analytical Chemistry*, 1978, **50(2)**, 357-360.
- [Sodaye, 2009] H. Sodaye, S. Nisan, C. Poletiko, S. Prabhakar, P. K. Tewari. *Desalination*, 2009, **235**, 9-32.
- [Sohrabi, 2005] M. Sohrabi, M. Babapouran. *International Congress Series*, 2005, **1276**, 169-174.
- [Strand, 1998] P. Strand, M. Balonov, A. Aarkrog, M. J. Bowers, B. Howard, A. Salo, Y. S. Tsaturov, AMAP Assessment report: *Arctic Pollution Issues, Arctic Monitoring and Assessment Programme (AMAP)*, 525-619.
- [Suzuki, 2007] T. Suzuki et al. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, 2007, **272** (2), 257-262.
- [Tavčar, 2005] P. Tavčar, L. Benedik, *Radiochimica Acta*, 2005, 93, 623-625.
- [Tavčar, 2005-2] P. Tavčar, R. Jakopic and L. Bededik, 2005. *Acta Chimica Slovenica*, **52**, 60-66.
- [Toribio, 2001] M. Toribio, J. F., García, G. Rauret, R. Pilviö, M. Bickel. *Analitica Chimica Acta*, 2001, **447**, 179-189.
- [UNSCEAR, 2008] http://www.unscear.org/docs/reports/2008/09-86753_Report_2008_Annex_B.pdf
- [Vajda, 2009] N. Vajda, A. Törvényi, G. Kis-Benedek, C.K. Kim, B. Bene, Zs. Mácsik. *Radiochimica Acta*, 2009, **97**, 395-401.
- [Vajda, 2010] N. Vajda, *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, 2010, **283**, 203-223.

- [Varga, 2007] Z. Varga, G. Surányi, N. Vajda, Z. Stefánka. *Radiochimica Acta*, 2007, **95**, 81-87.
- [Van Hecke, 2004] K. Van Hecke, G. Modolo. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, 2004, **261** (2), 269-275.
- [Waltar, 2003] A. E. Waltar. *Proceedings of the GLOBAL 2003 Conference*, New Orleans, 2003.
- [Warwick, 2001] P. E. Warwick, I. W. Croudace, J. S. Oh. *Analytical Chemistry*, 2001, **73** (14), 3410-3416.
- [Warwick, 2006] P. E. Warwick, I. W. Croudace, *Analytica Chimica Acta*, 2006, **567**, 277-285.
- [Watters, 1983] R.L, Watters T.E Hakonson, L.J Lane,. *Radiochimica Acta*, 1983, **32**, 89-103.
- [Yamamoto, 2014] M. Yamamoto, A. Sakaguchi, S. Ochiai, T. Takada, K. Hamataka, T. Murakami, S. Nagao, *Journal of Environmental Radioactivity*, 2014, **132**, 31-46.
- [Yu-xing, 2004] Y. Yu-xing, H. Jin-xin, et al., *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, 2004, **261** (2), 365-374.

GLOSARIO DE TÉRMINOS

GLOSARIO DE TÉRMINOS

Actividad Mínima Detectable

La Actividad Mínima Detectable es la menor de las actividades que hacen que una muestra produzca una tasa de recuento que, con un determinado nivel de confianza, normalmente el 95%, supere la del fondo.

Bequerelio (Bq)

Unidad de actividad radiactiva en el Sistema Internacional, equivalente a 1 desintegración por segundo.

BWR

Acrónimo de Boiling Water Reactor (Reactor de agua en ebullición). Reactor en el que el agua que se usa como refrigerante alcanza la ebullición en el núcleo, formándose el vapor que va a impulsar la turbina en la parte superior de la vasija del reactor.

CMPO

Óxido de octil(fenil)-N,N-diisobutilcarbamoilmetilfosfina.

CPM

Cuentas por minuto

Desclasificación de materiales residuales

Actuación administrativa mediante la que determinados materiales residuales con contenido radiactivo, generados en las instalaciones nucleares o radiactivas, pueden ser gestionados por vías convencionales sin necesidad de control radiológico.

DIN

Diisopropilnaftaleno.

DIPEX®

Resina comercializada por Eichrom Industries utilizada para la separación de actínidos mediante cromatografía de extracción. La composición de la resina es el ácido P,P'-di(2etilhexil)metanodifosfónico.

DHDECMP

Dihexil N,N-dietilcarbamilmetil-fosfonato.

Dosis equivalente

La dosis equivalente es una magnitud física que describe el efecto relativo de los distintos tipos de radiaciones ionizantes sobre los tejidos vivos. Su unidad de medida es el sievert. Para calcular la dosis equivalente efectiva se multiplica la dosis del órgano con el factor de densidad correspondiente y posteriormente se suma el de todos los órganos expuestos.

DPM

Desintegraciones por minuto.

Efectos estocásticos

Un efecto estocástico es aquel cuya probabilidad de que aparezca aumenta con la dosis de la radiación pero la gravedad es la misma (no depende de la dosis), por ejemplo el desarrollo de un cáncer. No hay umbral para los efectos estocásticos. La palabra estocástico significa algo que ocurre al azar y es de naturaleza aleatoria.

Fallout

Fallout radioactivo, o simplemente Fallout, es el material radioactivo residual propulsado a la atmósfera superior después de una explosión nuclear o una reacción nuclear llevada a cabo en una instalación sin blindaje, llamado así porque "cae" del cielo después de haber pasado la explosión y la onda de choque. Comúnmente se refiere al polvo y la ceniza radiactiva generada en la explosión de un arma nuclear, pero ese polvo también puede provenir de una planta nuclear dañada. Este polvo radiactivo consta de material ya sea directamente vaporizado por la explosión nuclear o contaminado mediante la exposición. Gran parte de este material se deposita cerca de la zona cero en cuestión de minutos después de la explosión, pero parte de este material se dispersa sobre la tierra durante las siguientes horas, días y meses.

Fuente radiactiva

Es el conjunto del soporte junto con el elemento radiactivo depositado.

HDEHP

Bis(2-etilhexil)ácido fosfórico.

Incertidumbre

La incertidumbre es un índice de la calidad de la medida. La relación entre la calidad y la incertidumbre es inversamente proporcional, si la magnitud de la incertidumbre baja la calidad de la medida es mayor y viceversa.

La **incertidumbre** de la medida es el valor de la semi-amplitud de un intervalo alrededor del valor resultante de la medida (valor convencionalmente verdadero). Dicho intervalo representa una estimación adecuada de una zona de valores entre los cuales es "casi seguro" que se encuentre el valor verdadero del mensurando.

Una forma de expresar las medidas con los valores de incertidumbre es:

$$X \pm U$$

Donde

X: Valor de medida, utilizando cualquier método de medición.

U: Incertidumbre expandida

Para obtener el valor de la incertidumbre expandida de un sistema de medición, es necesario conocer de forma precisa el valor de incertidumbre de cada uno de los elementos involucrados.

La incertidumbre se calcula de la siguiente forma:

$$U = k \sqrt{\sum V_c}$$

Siendo

k= el factor de cobertura, determinado por el nivel de confianza

V_c = Varianza combinada

k'

Se define como el número de volúmenes de columna de eluyente para alcanzar el pico máximo. k' está relacionado con el coeficiente de distribución D (definido como la relación entre la concentración de metal en la fase orgánica y en la fase acuosa) mediante la siguiente expresión:

$$k' = D \frac{V_s}{V_m}$$

V_s = volumen de la fase estacionaria.

V_m = volumen de la fase móvil.

MIBK

Metil isobutil cetona

Miembro del público

Son todas aquellas personas que no son profesionalmente expuestas a radiaciones ionizantes. El límite de dosis efectiva para los miembros del público será de 1 mSv por año oficial. No obstante, en circunstancias especiales, el Consejo de Seguridad Nuclear podrá autorizar un valor de dosis efectiva más elevado en un único año oficial, siempre que el promedio durante cinco años oficiales consecutivos no sobrepase 1 mSv por año oficial.

Número H[#]

Es el número de Horrocks. Toma como punto característico el punto de inflexión del borde Comptom, es decir, el canal para el que el número de cuentas es la mitad del máximo del espectro.

Periodo de semidesintegración

El periodo de semidesintegración ($t_{1/2}$) es el tiempo en que una sustancia radiactiva disminuye su radiactividad a la mitad.

Personal profesionalmente expuesto

Según el Reglamento de Protección Sanitaria contra Radiaciones Ionizantes tienen la consideración de trabajadores expuestos aquellas personas que, por las circunstancias en que se desarrolla su trabajo, bien sea de modo habitual, bien de modo ocasional, están sometidas a un riesgo de exposición a las radiaciones ionizantes susceptible de entrañar dosis superiores a alguno de los límites de dosis para miembros del público.

Los trabajadores expuestos se clasifican en dos categorías A y B. Pertenecen a la categoría A los que puedan recibir una dosis efectiva superior a 6 mSv por año oficial, o una dosis equivalente superior a 3/10 de los límites de dosis equivalente para el cristalino (45 mSv/año), la piel y las extremidades (150 mSv/año). Los trabajadores expuestos de categoría A deben utilizar obligatoriamente dosímetro individual.

Pertenecen a la categoría B aquellos trabajadores expuestos que es muy improbable que reciban dosis efectivas superiores a 6 mSv por año oficial, o a 3/10 de los límites de dosis equivalente para el cristalino, la piel y las extremidades. Los trabajadores expuestos de categoría B no necesitan obligatoriamente utilizar dosímetros individuales, basta con estar

sometidos a un sistema de vigilancia dosimétrica que garantice que las dosis recibidas son compatibles con su clasificación en categoría B.

PMBP

1-fenil-3-metil-4-benzoil-5-pirazolona.

POPOP

2,2-p-fenilenbis(5-feniloxazol).

PPO

2,5-difenil oxazol.

PUREX

Acrónimo correspondiente a **P**lутonium, **U**Ranium **E**Xtraction. Consiste en la separación de Pu y U en el combustible nuclear gastado mediante extracción líquido-líquido, con Tributilfosfonato (TBP) al 30% en queroseno.

RBMK

Es el acrónimo de Reaktor Bolshoy Moshchnosti Kipyaschiy. Es un tipo de reactor nuclear construido únicamente por la Unión Soviética que puede utilizar Uranio natural como combustible. Es un reactor de agua en ebullición y moderado por grafito. Se diseñó tanto para producir energía como para producir plutonio.

Sievert

El **Sievert** (símbolo **Sv**) es una unidad derivada del SI que mide la dosis de radiación absorbida por la materia viva, corregida por los posibles efectos biológicos producidos. 1 Sv es equivalente a un Julio por kilogramo ($\text{J}\cdot\text{kg}^{-1}$). Esta unidad da un valor numérico con el que se pueden cuantificar los efectos estocásticos producidos por las radiaciones ionizantes.

SIS

Índice espectral de la muestra (**S**pectral **I**ndex of the **S**ample). Se calcula a partir de la energía cinética media de las partículas beta. Emplea el centro de gravedad del espectro en su forma lineal.

SQP(E)

Parámetro de extinción espectral por calibración externa (**S**pectral **Q**uench **P**arameter of the **E**xternal Standard). Considera como punto final del espectro el número de canal al que corresponde el 99.5% del total de cuentas del espectro de electrones Compton.

SQP(I)

Parámetro de extinción espectral del isótopo. Análogo al SIS, pero utiliza el espectro en escala logarítmica.

TBP

Tri-butilfosfato.

Teflón TFM

Poli**T**etra**F**luoretileno **M**odificado. Tiene una estructura muy densa, con una superficie muy lisa y muy poca permeabilidad a vapores y gases. Es un aislante térmico, con una alta estabilidad a temperaturas extremas. Es transparente a las microondas. Su temperatura de trabajo para largos usos es de 260 °C, para un periodo corto es de 300 °C.

TOPO

Óxido de tri-n-octilfosfina.

Tratado de Prohibición Completa de Ensayos Nucleares (TPCEN)

Es un tratado internacional, firmado por primera vez el 24 de septiembre de 1996, que prohíbe la realización de ensayos nucleares en y por los países firmantes.

Actualmente, el TPCEN ha sido firmado por 178 países de un total de 195, y ratificado por 144. Tanto India como Pakistán, ambas potencias nucleares confirmadas, se han negado a firmar el tratado, al igual que tampoco firmaron el Tratado de No Proliferación Nuclear (TPN). Tampoco lo ha hecho la República Popular Democrática de Corea del Norte, que sí firmó el TPN.

Tratado de No Proliferación Nuclear (TPN)

Es un tratado internacional que se aprobó el 12 de junio de 1968 y que entró en vigor el 5 de marzo de 1970, por el que se restringe la posesión de armas nucleares a un grupo selecto de países: Estados Unidos (firmante en 1968), el Reino Unido (1968), Francia(1992), la Unión

Soviética (1968), y la República Popular de China (1992). La condición especial de estos cinco países, llamados Estados Nuclearmente Armados (NWS), se definió a partir de que eran los únicos estados que habían detonado un ensayo nuclear hasta 1967. Dichos estados se comprometen a no transferir a terceros países la tecnología necesaria para construir armas nucleares. El resto de los países acuerdan no intentar desarrollar tales armas.

Una vasta mayoría de países soberanos (189) han ratificado el tratado, de los cuales 170 decidieron extender el tratado de forma indefinida y sin condicionamientos. Sin embargo, no lo han hecho dos potencias nucleares como Pakistán e India, ni un tercer país, Israel, sospechoso de poseer la tecnología. Corea del Norte se retiró del tratado y anunció que había desarrollado armas nucleares.

TRPO

Óxido de trialfosfina.

TRUEX

Acrónimo correspondiente a **TR**ans **U**ranic **EX**traction.

UNSCEAR

El **Comité Científico de Naciones Unidas sobre los Efectos de la Radiación Atómica (UNSCEAR)**, fue creado por la Asamblea General de Naciones Unidas en 1955 y tiene como misión estimar niveles y efectos de exposición a radiación ionizante e informar de ellos. Los informes del Comité se usan como base científica para evaluar los riesgos de la radiación y para establecer medidas de protección.

